N° d'ordre 15

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Jacques ANDRÉ

Ingénieur-Chimiste I. C. B.
Licencié es-sciences physiques

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES CONSTITUÉS PAR LE TRIOXYDE DE SOUFRE ET DIVERS HALOGÉNURES MERCUREUX

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

1962

Soutenues le
devant la Commission d'Examen

MM. R. JACQUEMAIN, Président
R. PERROT Examinateur
J. BERNARD

THÈSES

N° d'ordre 15

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Jacques ANDRÉ

Ingénieur-Chimiste I. C. B.
Licencié es-sciences physiques

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES CONSTITUÉS PAR LE TRIOXYDE DE SOUFRE ET DIVERS HALOGÉNURES MERCUREUX

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

devant la Commission d'Examen

MM. R. JACQUEMAIN, Président
R. PERROT Examinateur
J. BERNARD

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE
DE
BESANCON

FACULTE DES SCIENCES

Doyen Honoraire : M. GLANGEAUD

Professeurs Honoraires : MM.BAILLAUD R., TOURNEUX, TRILLAT, VINCENSINI.

Maître de conférences honoraire : M. GRANIER.

DOYEN : M. JACQUEMAIN : Légion d'Honneur, Croix du Combattant 14-18, Serv.Milit.vol., Médaille d'argent d'Ed.Physique, O.M.Santé, Méd.Victoire, Commandeur des Palmes Académiques, Chimie Appliquée.

ASSESSEUR : M.MESNAGE : Officier des Palmes Académiques, Chronométrie

PROFESSEURS : MM. TRONCHET : Légion d'Honneur, Officier des Palmes Académiques - Botanique.

DUFFIEUX : Légion d'Honneur, Officier des Palmes Académiques, Chevalier du Mérite Agricole, Physique Générale.

CHATELET : Officier des Palmes Académiques - Mathématiques.

PERROT : Officier des Palmes Académiques - Chimie Générale.

DREYFUSS : Officier des Palmes Académiques, Méd.Comb.Volont.Résistance - Géologie-Minéralogie.

THEOBALD : Légion d'Honneur, Officier des Palmes Académiques, Paléontologie et géologie stratigraphique.

CROISOT : Chevalier des Palmes Académiques, Méthodes mathématiques de la Physique.

DELHAYE : Chevalier des Palmes Académiques - Astronomie.

QUANTIN : Officier des Palmes Académiques - Botanique.

CHALEAT : Mécanique Appliquée.

UEBERSFELD : Physique

RIPPLINGER : Zoologie

NAHON : Mécanique Générale

PROFESSEUR SANS CHAIRE

M. BERNARD : Chevalier des Palmes Académiques - Chimie Physique.

MAITRES DE CONFERENCES

MM. PHAM MAU QUAN - Mathématiques

RIGAL - Calcul Numérique

BAILLAUD - Botanique

POTIER - Chevalier des Palmes Académiques - Physique des Solides.

Mme ROZIS : Chevalier des Palmes Académiques - Physique

THIEBAUT : Géologie Minéralogie

GOMOT : Biologie Animale

VIENOT : Physique

MOTCHANE : Electronique

REMOND : Chargé d'enseignement de la Maîtrise de conférences de Chronométrie

SECRETAIRE PRINCIPAL : M. LAMBERT : Chevalier des Palmes Académiques.

A MES PARENTS

A mon Maître

Monsieur Jean BERNARD

Professeur à la Faculté des Sciences de Besançon

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de BESANCON, sous la direction de Monsieur le Professeur Jean BERNARD.

Je suis heureux d'exprimer à mon Maître ma profonde gratitude pour les précieux conseils qu'il m'a sans cesse prodigué au cours de ces trois années. Ses encouragements, sa bienveillante sympathie et sa grande compréhension m'ont permis de mener à bien ce travail dans les meilleures conditions. Je me souviendrai aussi avec plaisir de ces années trop vite écoulées mais combien pleines d'enrichissements pour ma formation scientifique.

Que Monsieur le Doyen JACQUEMAIN et Monsieur le Professeur PERROT qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de cette thèse veuillent bien agréer l'expression de toute ma reconnaissance.

Qu'il me soit permis également de remercier tous mes camarades de laboratoire, et en particulier Monsieur PETIT, pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

INTRODUCTION

Notre travail avait pour but d'apporter quelques connaissances nouvelles relatives aux propriétés chimiques du trioxyde de soufre SO_3.

L'orientation de nos recherches au départ était bien définie : étudier de façon systématique l'action de SO_3 en phase liquide et vapeur sur les halogénures mercureux. Trois raisons essentielles nous ont conduit à faire cette étude.

a) Les travaux faits sur ce sujet sont pratiquement inexistants, seul H Rose en 1838 (1) a signalé avoir fait passer du trioxyde de soufre vapeur sur du chlorure mercureux. Il ne précise pas la nature des produits obtenus.

b) Le fait que le mercure puisse exister dans ses sels, soit au degré d'oxydation + 1, soit au degré d'oxydation +2 doit permettre de déceler si l'anhydride sulfurique joue ou non le rôle d'oxydant vis à vis des sels mercureux, et éventuellement dans quelles conditions il joue ce rôle.

c) On sait qu'il existe de très nombreux composés d'addition entre l'anhydride sulfurique et divers halogénures métalliques. Nous pensons plus particulièrement :

- au chlorure de sodium étudié par Rose (2), Traube (3), Baumgarton (4), Ruff(5) Schultz-Sellack (6), Hiscon et Tenney (7) qui conduit au composé de formule globale $Na\ (SO_3)_n\ Cl$.
- au chlorure de potassium étudié par Schultz-Sellack (6), Rose (2), qui conduit au composé de formule globale $K(SO_3)_nCl$.
- au chlorure d'argent étudié par Rose (8) qui conduit au composé de formule globale $Ag(SO_3)_4Cl$.
- au chlorure cuivrique étudié par Lucinsky (9) qui conduit au composé de formule globale $Cu(S_2O_6Cl)_2$.
- au fluorure de calcium étudié par Muetterties et Koller (10) qui conduit au composé de formule globale $Ca\ (S_2O_6F)_2$.

L'existence de tels composés est certaine ; leur structure par contre (et même parfois leur formule) semble douteuse.

Ce fait tient essentiellement :

- à ce qu'ils n'existent qu'en phase solide.
- à ce que leur étude radiocristallographique est délicate. En effet leur hydrolyse pratiquement instantanée à l'air nécessite l'emploi de dispositifs spéciaux (boites à gants pour le broyage - chambres radio-cristallographiques à atmosphère contrôlée).
- à ce qu'il est souvent fort difficile de distinguer l'anhydride sulfurique fixé par voie chimique de l'anhydride sulfurique adsorbé ou même simplement retenu dans la phase solide sous forme de haut polymère.

Ces composés d'addition, outre l'intérêt théorique qu'ils présentent, tant au point de vue de leur structure que du point de vue de la nature des liaisons entre les groupes SO_3 excédentaires et les ions normaux du sel métallique, ont un indiscutable intérêt pratique.

Nous ne citerons que trois exemples pour illustrer les domaines variés où ils peuvent être utilisés.

- Séparation de SO_3 vapeur d'autres constituants d'un mélange gazeux par passage sur chlorure de potassium refroidi à 0°C (2) (6).
- Préparation de $S_2O_5F_2$ à partir de $Ca(S_2O_6F)_2$ (10)
- Préparation de SeO_3 par distillation à reflux d'un mélange de séléniate de potassium et de SO_3 (11)

Il nous a donc semblé intéressant de rechercher si de tels produits d'addition pouvaient s'obtenir à partir des halogénures mercureux ou si ceux-ci manifestaient à ce point de vue un comportement différent. Il aurait été logique de passer systématiquement en revue l'action de SO_3 sur les quatre halogénures. Toutefois la préparation, le dosage et l'utilisation du fluorure mercureux auraient nécessité la mise en oeuvre d'un appareillage spécialement adapté. Nous n'avons pas tenté de le faire et nous nous sommes limité à l'étude des chlorure , bromure et iodure mercureux.

Le plan de notre exposé suit de très près l'ordre dans lequel les recherches ont été effectivement conduites. Nous avons pensé qu'une telle façon de procéder mettait beaucoup mieux en évidence les difficultés successives auxquelles

nous nous sommes heurté et permettait de mieux comprendre pourquoi certaines hypothèses provisoires, à priori satisfaisantes, devaient être par la suite rejetées.

Dans un premier chapitre, nous avons décrit l'appareillage utilisé en vue de la production de l'anhydride sulfurique.

Dans un second chapitre, nous avons envisagé l'action de ce corps sur les chlorure et bromure mercureux. L'expérience nous a en effet prouvé que le comportement de ces deux corps était très analogue et qu'il n'y avait pas lieu d'en faire deux études séparées. Certains aspects du comportement de ces deux halogénures restaient cependant difficiles à interpréter, et n'ont pu être éclaircis, dans une certaine mesure, que grâce à l'étude de l'iodure mercureux.

Le troisième chapitre est relatif au comportement de l'iodure mercureux en présence de SO_3. Les résultats obtenus s'interprêtent d'une façon bien satisfaisante en admettant la formation transitoire d'un "sel double" de formule $HgSO_4HgI_2$.

L'existence indiscutable d'un tel sel double nous a conduit à nous demander si les anomalies observées dans l'étude du comportement de Hg_2Cl_2 et de Hg_2Br_2 ne provenaient pas de la formation de sels doubles analogues du type $HgSO_4HgX_2$. Nous avons donc été amenés, dans un quatrième chapitre à rechercher systématiquement si de tels corps étaient susceptibles d'exister et quel était leur comportement en présence de SO_3.

Enfin dans une dernière partie nous avons cherché si le comportement très curieux du sel double $HgSO_4HgI_2$ en présence de SO_3 était un fait isolé ou si il était commun à d'autres "sels doubles" renfermant HgI_2.

Les méthodes de dosage ont soulevé de nombreuses difficultés, elles sont différentes dans chaque cas, nous les mentionnerons donc au cours de notre exposé à la place qui leur revient naturellement. Il ne nous a pas semblé possible de les grouper dans un chapitre spécial.

CHAPITRE I

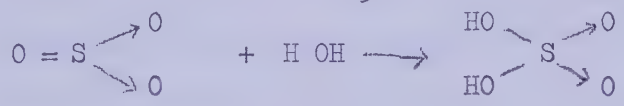
PREPARATION DU TRIOXYDE DE SOUFRE ANHYDRE

On sait que, si l'on prépare du trioxyde de soufre sans précautions spéciales, par distillation de l'oléum par exemple, on obtient un liquide peu stable qui se prend rapidement en une masse fibreuse d'aspect analogue à l'amiante. Cette variété allotropique de l'anhydride sulfurique solide est représentée généralement dans la littérature chimique par la notation : $SO_3\beta$.

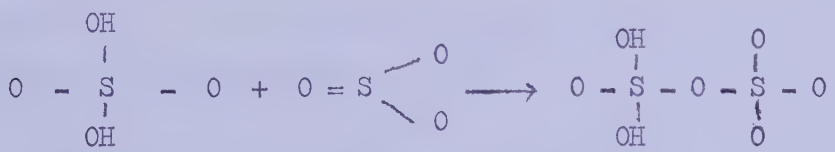
Divers auteurs, en particulier Grau et Röth (12) ont étudié d'une façon détaillée cette transformation. Les conclusions généralement admises sont les suivantes :

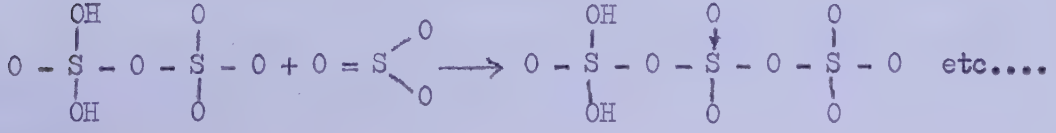
- Le passage de SO_3 liquide à $SO_3\beta$ ne peut avoir lieu que si le milieu réactionnel contient une petite quantité d'eau. Il semble difficile d'évaluer la quantité minimum d'eau susceptible de déclancher ce processus : Grau et Röth prétendent qu'il suffit de 0,225 milligramme d'eau pour un kilogramme d'anhydride sulfurique.

- L'eau ne joue pas à proprement parler le rôle d'un catalyseur, mais plutôt celui d'un "initiateur de polymérisation". Dans une première étape une molécule d'eau se fixe sur une molécule de SO_3 suivant le schéma réactionnel.



La molécule ainsi formée est alors capable de se combiner avec un nombre arbitrairement grand de molécules d'anhydride sulfurique pour donner des polymères linéaires :





- Si l'on réussit, par un procédé convenable à éliminer totalement l'eau du milieu réactionnel, la réaction de polymérisation n'a plus lieu, et rien n'empêche de conserver indéfiniment de l'anhydride sulfurique à l'état liquide. Ce corps se comporte alors comme un composé défini, ayant des constantes physiques bien déterminées.

Point d'ébullition sous 760 mm de Hg	44,8°C
Masse volumique à 20°C	1,9224 g/cm3
Chaleur de vaporisation	504 cal/g
Température critique	83,8° C
Masse volumique critique	0,63 g/cm3

Au cours du refroidissement, il cristallise à la température de 16,8°C La phase solide obtenue est distincte de la variété SO_3 β . Son aspect est analogue à celui de la glace et, contrairement à la variété β qui se sublime sans fondre, elle fond à la température de 16,8°C en redonnant le liquide de départ. Il n'existe pas à notre connaissance, de convention généralement admise pour désigner cette phase : la littérature américaine la note SO_3- γ , alors que la plupart des articles de langue française la désigne par SO_3- γ . Quoiqu'il en soit, il était absolument nécessaire, avant que d'aborder ce travail, d'avoir à notre disposition une technique nous permettant d'obtenir de l'anhydride sulfurique liquide suffisamment stable pour que la phase β ne risque pas d'apparaître au cours d'une expérience.

Deux méthodes pouvaient être envisagées :

- Ou bien, sans chercher à pousser très loin la dessication de l'anhydride, ajouter à ce corps un "stabilisant" susceptible d'inhiber le processus de polymérisation. De nombreux "stabilisants" existent : anhydride acétique, pentafluorure d'iode, trifluorure de bore par exemple, et leur emploi a permis, depuis 1948 de commercialiser l'anhydride sulfurique liquide, vendu sous le nom de "sulfan".

- Ou bien, éliminer le plus soigneusement possible l'eau résiduelle de façon que la teneur en eau soit inférieure à la limite à partir de laquelle se produit le phénomène de polymérisation.

Le second procédé est certainement préférable : l'emploi de "stabilisants" qui ne sont d'ailleurs efficaces qu'en quantités relativement importantes, risquerait en effet de modifier le processus des réactions que nous nous proposons d'étudier.

C'est ce procédé que nous avons choisi.

Smits et Schoemaker (13) dans leur remarquable étude des propriétés physiques de SO_3 avaient mis au point et utilisé un appareil tout en verre permettant d'obtenir SO_3 anhydre. Malheureusement cet appareil est très compliqué, d'un maniement fort délicat et se prêtait mal à l'étude que nous nous proposions d'entreprendre. Nous avons préféré utiliser un dispositif très voisin de celui décrit par M.J.Bernard en 1959 (14), dispositif notablement plus simple, et d'un maniement plus commode.

Son principe est le suivant :

- Deux distillations préalables permettent d'obtenir, à partir de l'oléum, de l'anhydride déjà presque exempt d'eau.

- Cet anhydride est ensuite "stoké" dans une colonne contenant du P_4O_{10}. Il se forme dans ces conditions une combinaison labile entre P_4O_{10} et SO_3 répondant à la composition stoechiométrique : P_4O_{10} SO_3

- Un léger chauffage permet de libérer SO_3 de cette combinaison.

- Une ou plusieurs distillations supplémentaires permettent alors d'obtenir SO_3 suffisamment anhydre pour que le processus de polymérisation ne s'amorce pratiquement jamais.

- Le SO_3 excédentaire non utilisé au cours de la réaction étudiée est absorbé soit dans l'orthodichlorobenzène, soit dans du nitrobenzène.

Description de l'appareil et préparation de SO_3.

Les distillations sucdessives se font sous courant d'azote. Celui-ci est préalablement déssèché par passage à travers un barboteur à acide sulfurique suivi d'une colonne à P_4O_{10}. Un robinet à deux voies R permet d'avoir une source secondaire d'azote, tandis que sur le circuit principal est branché un robinet de sécurité r et un barboteur servant de compte-bulles. L'oléun est introduit goutte à goutte, par l'intermédiaire de l'ampoule à brome, dans le ballon B rempli à moitié de P_4O_{10} RP. Le ballon est chauffé progressivement à 150°C, il se produit alors une distillation lente de SO_3 qui est recueilli dans le récipient C maintenu à basse température (0 - 10°C). Il est recommandé de prendre le ballon B assez grand (un litre) pour éviter une montée de la mousse formée dans les autres parties de l'appareil.

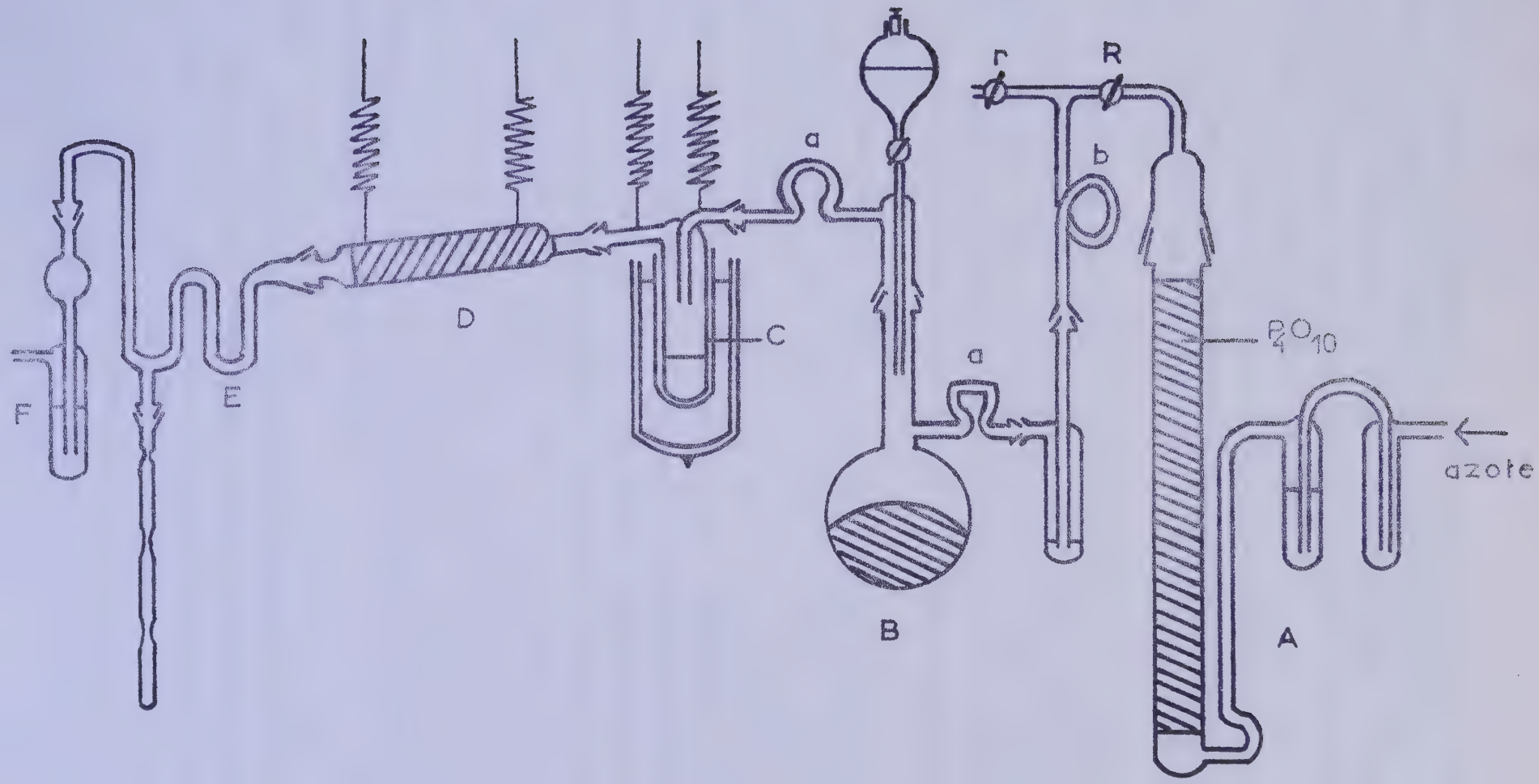
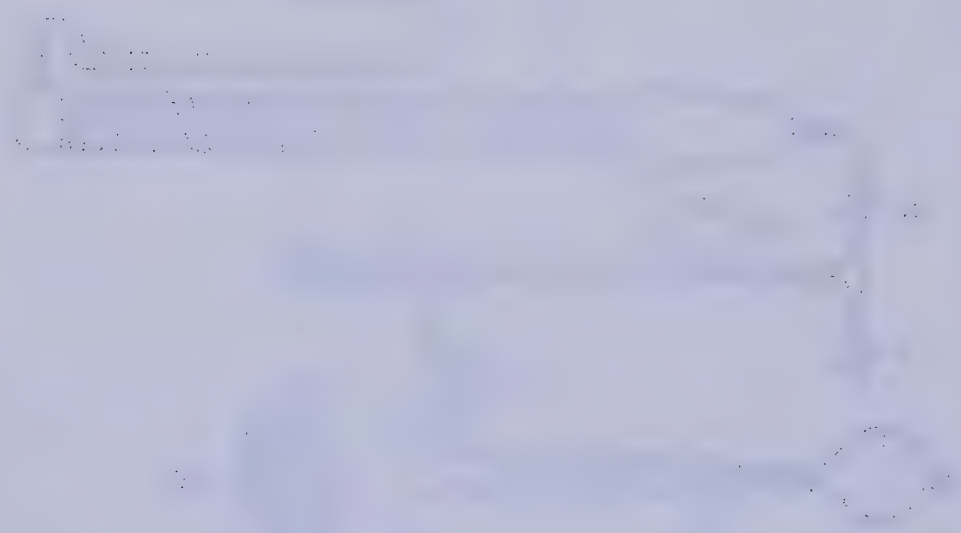


Fig.I: appareil à SO_3



Lorsque C contient 20 à 30 cm3 de SO_3, il est porté lentement à une température de 60-70°C, SO_3 distille alors et est retenu en grande partie dans la colonne à P_4O_{10} D, légèrement inclinée, contenant des anneaux de Raschig pour éviter toute obturation. La partie non retenue est absorbée par du nitrobenzène technique dans le barboteur à boule de sécurité F.

Le contenu du tube laboratoire C n'est pas distillé complètement. La plus grande partie de l'eau résiduelle est retenue dans les fractions de queue, qui se polymérisent plus ou moins rapidement en formant de longues aiguilles blanches soyeuses.

Après ces deux distillations, nous avons du SO_3 stocké dans la colonne à P_4O_{10} sous forme de P_4O_{10} , SO_3. Au moment de l'emploi il suffit alors de chauffer modérément la colonne à P_4O_{10} pour que SO_3 distille et vienne se condenser dans l'anse E. Un très léger chauffage (40°C environ) de l'anse E, conduit à une nouvelle distillation de SO_3, qui se condense bientôt sur les parois pour s'écouler dans les 3 ou 4 petites ampoules.

Cette dernière opération doit être faite avec précaution, en effet, la quantité de SO_3 distillée ne doit pas dépasser le tiers de l'ampoule, on ouvre alors le robinet de sécurité r et l'on scelle l'ampoule au chalumeau portatif. On remplit et scelle ainsi successivement les autres ampoules. Nous avons préparé du SO_3 liquide en janvier 1959 et il est encore liquide à cette date.

Notons toutefois que le contenu de la première ampoule se polymérise rapidement. Ceci est facile à comprendre, en effet, malgré toutes les précautions prises, on ne peut empêcher la présence de traces d'eau adsorbées par les parois. Au cours du remplissage de la première ampoule, on peut admettre que ces traces d'eau sont entrainées par le ruissellement de l'anhydride sulfurique le long des parois et se concentrent dans ce récipient. L'anhydride sulfurique que l'on y recueille est alors peu stable et conduit aisément à la forme β . Le contenu des autres ampoules est au contraire parfaitement stable. Ce phénomène général avait été observé aussi par M.BERNARD (14).

Remarques

1) Notre travail a été facilité par l'apparition dans le commerce de la graisse téflon. En effet nos prédécesseurs n'avaient pu trouver de graisse donnant entière satisfaction. Les graisses silicones, l'acide phosphorique, l'acide pyrophosphorique mélangé de talc, l'anhydride phosphorique avec de l'oléum, soit donnaient naissance à des produits noirâtres, coulant le long des parois de l'appareil, soit grippaient rodages et robinets, soit avaient une tension de vapeur d'eau non négligeable. La graisse téflon par contre ne présente aucun de ces inconvénients : elle

noircit légèrement, mais aucun produit liquide n'est entraîné dans l'appareil. Nous avons utilisé aussi les joints en téflon, à la longue ils jaunissent et sont légèrement rongés, leur prix en écartera définitivement l'emploi.

2) L'anse E sert :

- d'une part à retenir la petite quantité de P_4O_{10} et de graisse téflon éventuellement entrainée par ruissellement de SO_3 liquide le long des parois du tube.
- d'autre part à évaluer de façon approchée la quantité de SO_3 servant au remplissage de chaque ampoule.

3) Le lavage des différentes pièces de l'appareil sera toujours effectué en dernier lieu avec de l'eau distillée. L'alcool, l'éther et les autres composés organiques donnent avec SO_3 des composés volatils brunâtres qui se condensent sur les parois de l'appareil.

4) Avant d'effectuer la dernière opération, c'est à dire le chauffage de la colonne à P_4O_{10} pour recueillir SO_3 dans les ampoules, il faut sécher longuement à la flamme la partie E de l'appareil. La dernière ampoule n'est scellée qu'en dernier lieu, pour permettre de faire passer un courant d'azote sec.

5) Afin de donner une certaine souplesse au montage, il est recommandé de maintenir le récipient C et la colonne à P_4O_{10} par des ressorts figurés sur le schéma I. Pour la même raison les anses a et la boucle b s'avèrent d'une grande utilité.

Dosage du trioxyde de soufre.

Celui-ci ne présente aucune difficulté. Nous prenons une ampoule de poids connu, dans laquelle nous avons distillé 100 à 200 mg de SO_3, nous l'introduisons dans un flacon bouché à l'émeri, contenant un peu d'eau distillée, et après l'avoir bien fermé, nous l'agitons de façon à casser l'ampoule. Après dissipation de toutes les fumées, il ne reste plus qu'à doser H_2SO_4 par acidimétrie ou mieux par gravimétrie. La pesée des débris de l'ampoule permet de déduire le poids de SO_3 dosé. Nous obtenons SO_3 à plus de 99,5%. Parmi les traces d'impureté, il doit se trouver un peu de P_4O_{10}. Il est possible que ce corps et peut-être d'autres substances étrangères existant en quantités non décelables (dérivés fluorés provenant de la graisse téflon) jouent le rôle de stabilisant. Toutefois le poids de SO_3 mis en jeu au cours d'une expérience donnée n'était intéressant à envisager que si nous nous étions

proposé de déterminer le rendement de la réaction, c'est-à-dire le rapport entre le SO_3 fixé par l'halogénureet la quantité globale de SO_3 mise en jeu. Or en régime dynamique cette grandeur n'a guère de sens et dépend en particulier du temps de passage du courant de SO_3 gazeux : elle tend bien entendu vers zéro pour toute expérience de longue durée parce que le débit en SO_3 reste constant alors que la quantité fixée tend vers une limite ne dépendant que du poids de l'halogénure utilisé. Nous ne nous sommes donc pas attardé à la détermination de cette grandeur. Quant à la quantité de SO_3 fixée, elle pourra être déterminée directement par pesée de l'échantillon ou par tout autre mode de dosage, comme nous le préciserons par la suite.

C H A P I T R E II

ACTION DU TRIOXYDE DE SOUFRE SUR LE CHLORURE MERCUREUX

A - Méthodes de dosage

La phase solide résultant de l'action de SO_3 sur le chlorure mercureux est susceptible de contenir :

- Hg_2Cl_2 non transformé
- $HgCl_2$ et $HgSO_4$ provenant de l'oxydation de l'élément mercure.
- SO_3 libre ou faisant partie d'un anion complexe peu stable du type $(SO_4 , n\ SO_3)^{--}$.

Nous avons donc à mettre au point une méthode analytique permettant de reconnaître et de doser les constituants d'un tel mélange.

La recherche qualitative de ces constituants est relativement aisée.

Il suffit d'opérer par sublimation fractionnée sous vide ou sous courant d'azote sec.

L'anhydride sulfurique se volatilise d'abord et est facile à mettre en évidence.

Le chlorure mercurique et le chlorure mercureux se subliment ensuite à des températures variables suivant le mode opératoire utilisé, mais de l'ordre de 200 ou 300°C.

Leur séparation s'effectue ensuite en milieu aqueux : $HgCl_2$ se dissout alors que Hg_2Cl_2 insoluble précipite. Il est d'ailleurs possible, comme nous le verrons par la suite de séparer directement ces deux corps par sublimation de façon quantitative.

La partie non sublimable est constituée uniquement par du sulfate mercurique à condition, toutefois, que la température atteinte en fin de sublimation ne soit pas trop élevée. On sait en effet depuis les travaux de Mohr (15) et de Fourcray (16) qu'à haute température $HgSO_4$ se dissocie en donnant du mercure du sulfate mercureux, de l'oxygène et de l'anhydride sulfureux.

$HgSO_4$ peut être reconnu aisément par la formation du turbith minéral jaune en présence d'eau en excès.

$$3\ HgSO_4 + 2H_2O \longrightarrow HgSO_4,\ 2\ HgO + 2\ H_2SO_4$$

L'analyse quantitative est, par contre, plus délicate. Deux grands types de méthodes pouvaient être envisagées :

- analyse par sublimation fractionnée
- analyse en milieu aqueux.

La première méthode que nous avons décrite déjà sommairement, avait l'avantage d'être très simple. C'est celle que nous avons d'abord envisagée.

Dans une première série d'essais, la phase solide étudiée était constituée par un mélange de $HgSO_4$, $HgCl_2$, Hg_2Cl_2, de composition connue. La seule difficulté semblait provenir, à priori, de la séparation de $HgCl_2$ et de Hg_2Cl_2 tous les deux sublimables. Toutefois, la différence entre les tensions de vapeurs de ces deux corps pris à la même température permettait d'espérer un résultat positif, comme le montre les deux tableaux suivants extraits du tome VIII du traité de Chimie Minérale de Pascal page 918 et page 944.

Hg_2Cl_2

température	90°C	110°C	150°C	170°	180°	300°	383°7
pression en mm Hg	0,004	0,011	0,07	0,27	0,45	74,4	760,0

$HgCl_2$

température	90°C	110°	150°	170°	180°	304°
pression en mm Hg	0,05	0,20	2,60	7	10	760

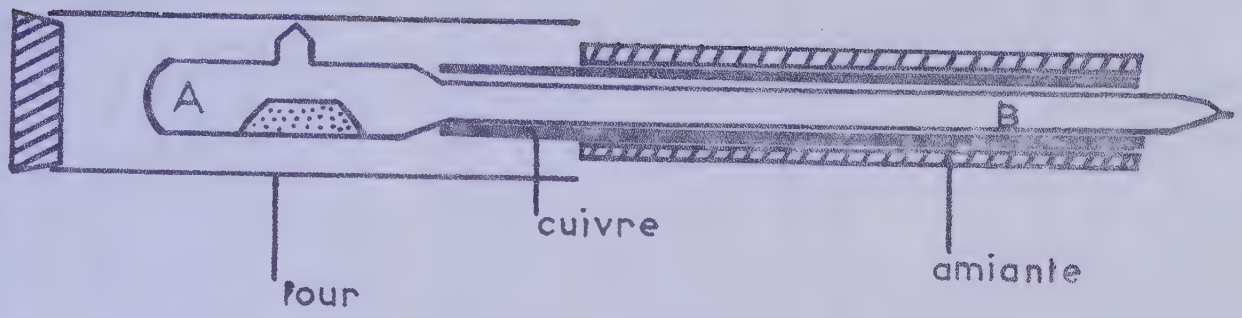


Fig. II

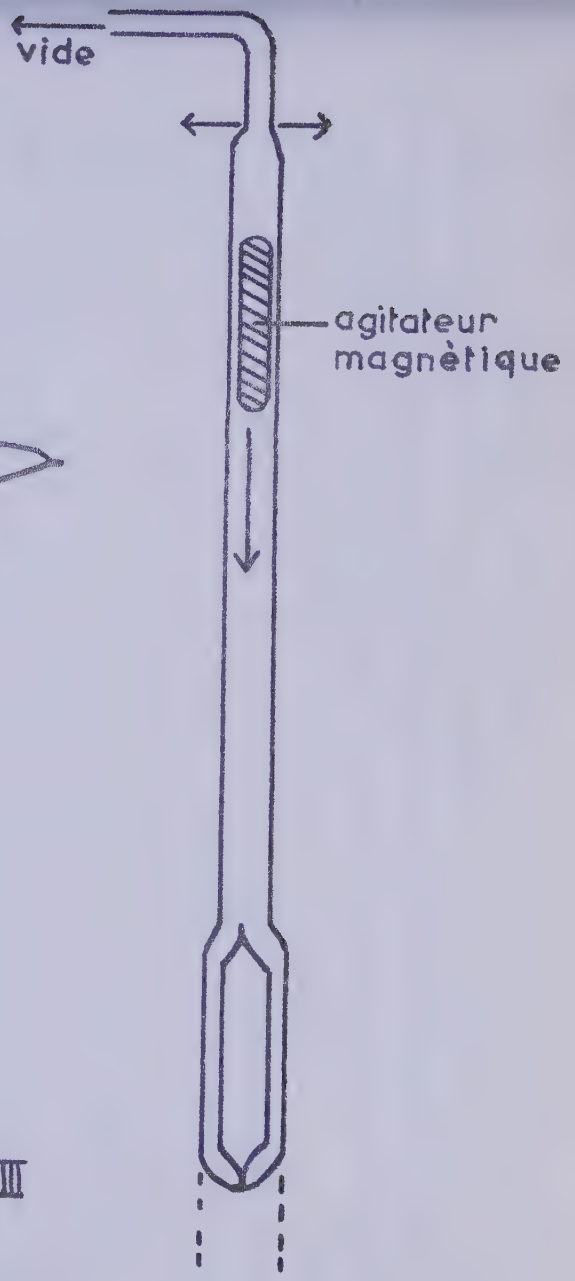


Fig. III

Pour tenter cette séparation nous avons utilisé le dispositif suivant : le produit de départ était placé à l'extrémité d'un tube Pyrex d'environ 1 mètre de longueur dans lequel on avait fait préalablement le vide. L'extrémité A était ensuite introduite à l'intérieur d'un four horizontal dont la température était de l'ordre de 300°C. L'autre extrémité B se trouvait à la température de la salle. Pour maintenir le long du tube un gradient de température suffisamment régulier et suffisamment faible, le tube était placé à l'intérieur d'une enceinte de cuivre annulaire d'environ 3mm d'épaisseur, elle-même isolée du milieu extérieur par une gaine d'amiante. Dans ces conditions comme on pouvait l'espérer, $HgSO_4$ ne se sublime pas et reste concentré en A. Hg_2Cl_2 et $HgCl_2$ se condensent le long du tube en deux zones bien séparées l'une de l'autre. Il suffit ensuite de couper le tube et de peser séparément chacun de ces trois corps. Les résultats sont excellents et la précision de l'ordre de 1%. Dans une seconde série d'essais, nous avons utilisé comme corps de départ la phase solide résultant de l'action de SO_3 sur Hg_2Cl_2. Elle ne différait en principe, de la phase précédente que par la présence éventuelle de SO_3, présence que nous avons effectivement pu mettre en évidence. Deux difficultés se présentent alors :

1° - Le corps étant hygroscopique, il faut prendre des précautions spéciales par suite de l'hydratation. Si elle a eu lieu, la phase solide se présente alors comme une masse pâteuse et, au cours de la sublimation, on observe la formation de gouttelettes brunâtres condensées le long des parois du tube. La séparation de $HgCl_2$ et de Hg_2Cl_2 est alors quasi impossible. On peut tourner cette difficulté en introduisant dans le tube pyrex l'ampoule elle même ainsi qu'un marteau. Après tirage sous vide et scellement, on casse la pointe de l'ampoule en libérant le marteau (figure III) : la sublimation est alors possible sans qu'aucune trace d'humidité ne soit venue hydrater le produit.

2° - Pour réaliser la sublimation, il est nécessaire de porter la phase solide à une température de l'ordre de 400°C, cette phase solide étant alors en contact avec du SO_3. Nous obtiendrons et nous avons effectivement obtenu, dans ces conditions, une excellente séparation des sulfates, et chlorures mercureux et mercurique. Malheureusement le résultat de cette analyse ne nous renseignera en rien sur la constitution du produit initialement introduit.

En effet, rien ne prouve que le produit initial, (résultant lui-même de l'action de SO_3 sur Hg_2Cl_2 dans des conditions bien déterminées) ne réagira

pas avec SO_3 présent à l'intérieur du tube pour donner une nouvelle phase solide de constitution différente de la phase solide que nous nous proposons d'analyser. Nous verrons ultérieurement qu'il en est bien ainsi. Cette objection majeure nous a donc empêché d'utiliser la méthode de séparation par sublimation et nous a contraint d'envisager alors la seconde méthode.

L'analyse par voie aqueuse soulève de sérieuses difficultés et la mise au point d'une technique valable nous a contraint à de nombreux tatonnements.

Les difficultés essentielles proviennent des faits suivants :

- le mélange à analyser n'est pas entièrement soluble dans l'eau, et la phase insoluble n'est pas constituée par un corps pur, mais par un mélange de chlorure mercurique et de sulfate mercurique plus ou moins hydrolysé.

- le mercure au degré d'oxydation +1 peut dans de nombreux cas se dismuter en mercure métallique et mercure II

- la phase aqueuse renferme non seulement des ions, mais aussi des composés covalents peu ionisés tels que $HgCl_2$ dans lesquels le chlorure est dissimulé à ses réactifs habituels.

Dosage de Hg_2Cl_2

Nous avons utilisé la méthode classique à l'iode basée sur la réaction suivante :

$$Hg_2Cl_2 + I_2 \longrightarrow HgCl_2 + HgI_2$$

Mode opératoire - Un poids connu de calomel est additionné d'un excès d'une solution d'iode $\frac{N}{10}$. Après agitation et dissolution, on titre l'iode excédant par du thiosulfate de sodium $\frac{N}{10}$.

On évite la formation de HgI_2 en opérant en présence de KI (2,5 fois la quantité de Hg_2Cl_2 employé).

Ce dosage classique ne conduit cependant à des résultats corrects que s'il est effectué dans des conditions bien précises.

Si nous n'ajoutons pas de KI et mettons de l'iode seulement en léger excès la quantité de Hg_2Cl_2 mesurée est supérieure à la quantité de Hg_2Cl_2 introduite.

20 $cm^3 I_2$ $\frac{N}{10}$

Poids de calomel		$\frac{(2)}{(1)}$
utilisé (1)	déterminé par dosage(2)	
0,2784 g	0,2840 g	102,01%
0,2626	0,2682	102,14
0,2699	0,2754	102,05

Si nous ajoutons du KI (environ 9 fois le poids de calomel employé) ou si nous prenons une plus grande quantité d'iode (ce qui revient au même) les résultats sont satisfaisants

40 $cm^3 I_2$ $\frac{N}{10}$

Poids de calomel		$\frac{(2)}{(1)}$
utilisé (1)	déterminé par dosage(2)	
0,2854 g	0,2843 g	99,6 %
0,3940	0,3932	99,81
0,3576	0,3567	99,77
0,3174	0,3167	99,79

Enfin si nous ajoutons une quantité assez importante de KI (4 fois et davantage la quantité de calomel utilisé) le dosage est faussé, mais par défaut. Nous apercevons alors de fines gouttelettes de mercure, provenant de la dismutation :

$$Hg_2^{++} \longrightarrow Hg^{++} + Hg .$$

Labouré (17) et Gramp (18) avaient déjà observé que du calomel en présence d'iodure alcalin en excès donnait non seulement de l'iodure mercureux mais aussi de l'iodure mercurique et du mercure provenant de la dismutation de Hg_2I_2.

Nous avons été amené à nous placer dans des conditions bien déterminées, correspondant sensiblement à 40 $cm^3 I_2$ $\frac{N}{10}$ et 0,30 g de calomel. Il est aussi nécessaire de veiller à ce que la phase solide soit complétement disparue au moment du dosage, ce qui nécessite une agitation de dix bonnes minutes.

La présence d'acide sulfurique, de chlorure mercurique et de sulfate mercurique ne gène pas. Toutefois, il est nécessaire en présence de ces sels

d'ajouter une plus grande quantité de KI, on mettra ce dernier progressivement pour éviter un excès.

Dosage de Hg_2Cl_2 et d'une manière plus générale du mercure et de l'halogénure d'un mélange Hg_2Cl_2 , $HgCl_2$, $HgSO_4$.

Nous avons utilisé la méthode classique de dosage des chlorures. Le mode opératoire est le suivant : on fait bouillir pendant quinze minutes dans un bécher un mélange constitué par :

10 à 25 cm^3 Na OH $\frac{N}{10}$

40 à 50 cm^3 d'eau

0,20 gramme de calomel.

Dans ces conditions le mercure est insolubilisé sous forme d'oxyde et la solution obtenue, après filtration, ne renferme en principe que du chlorure de sodium. Les ions chlorures sont alors dosés par la méthode de Volhard.

Les résultats obtenus sont les suivants :

40 cm^3 NaOH $\frac{N}{10}$

Poids de calomel		$\frac{(2)}{(1)}$
utilisé (1)	déterminé par dosage (2)	
0,5995 g	0,5879 g	98,06%
0,6778	0,6598	97,34
0,6013	0,5854	97,36
0,5922	0,5732	96,80
0,5802	0,5618	96,83

La valeur moyenne est 97,27 %, tandis que le dosage à l'iode nous donnait 99,7%. Cette méthode de dosage du calomel est donc franchement mauvaise, elle donne un écart systématique de 2,5% par défaut. Il était possible à titre de vérification de doser le mercure contenu dans le précipité. Il suffit pour cela de dissoudre celui-ci dans l'acide nitrique et de déterminer la quantité d'ions Hg^{++} contenue dans cette solution par la méthode au thiocyanate. Les résultats sont tout aussi mauvais et là encore par défaut.

Nous avons pensé que la cause de cette erreur systématique provenait de la solubilité non négligeable de l'oxyde mercurique dans les solutions de soude.

Cette grandeur a été déterminée par Fuseya (19) à 25°C dans des solutions de soude de concentrations variées :

NaOH en mole/litre	0	0,0096	0,0955	0,502	1,0758
HgO en milli mole/litre	23,4	24,6	24,9	26,6	28,3

Le dosage du mercure à partir de HgO recueilli sur verre fritté est donc mauvais puisqu'il reste une partie de Hg O en solution sous forme d'hydroxyde

Le dosage du chlorure est faussé du fait que notre solution contient un peu de cations mercures, donnant des complexes avec le thiocyanate.

Nous avons donc été amené à mettre au point une autre méthode de dosage, dont les principes généraux sont identiques à ceux décrits précédemment, mais où nous avons cherché à éliminer systématiquement cette cause d'erreur. Les essais ont été effectués sur du chlorure mercureux de pureté garantie.

Le procédé utilisé est le suivant :

1) Attaque par la soude en excès, tout en évitant un milieu trop basique (1 fois $\frac{1}{2}$ la quantité stoechiométrique). Il est inutile de porter à ébullition et même de chauffer. Par contre, il est nécessaire d'agiter constamment et d'écraser les grains constituant la phase solide avec un agitateur, de façon à éviter les phénomènes d'enrobement. Ensuite on filtre avec un verre fritté et on lave le précipité à l'eau distillée.

2) Le filtrat neutralisé est soumis à l'action de H_2S, nous avons précipitation de HgS que l'on recueille également sur verre fritté. Le second filtrat est porté à ébullition pour chasser H_2S en excès. Après refroidissement, on dose le chlorure par la méthode de Volhard. Le précipité de HgS est lavé d'abord à l'eau, puis en dernier lieu avec du sulfure de carbone pour dissoudre le soufre s'il s'en est formé. Ensuite on le sèche à l'étude à 100°C et on le pèse.

3) Le précipité qui contient du mercure à l'état métallique et au degré d'oxydation + 2 est repris par HNO_3, jusqu'à dissolution totale ; on lave soigneusement le verre fritté par HNO_3. Puis le filtrat est porté à l'ébullition jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de vapeurs nitreuses. Après refroidissement et après avoir étendu, on dose le mercure par NH_4SCN.

Poids de calomel utilisé	(1)	(2)		
0,6127 g	99,16 %	99,16%	+ 1,19%	= 100,35%
0,6031	99,06	99,26	1,05	100,31
0,6130	99,23	99,16	1,39	100,55
0,6018	99,22	98,80	1,60	100,50
0,5946	98,82	98,82	1,74	100,56
Valeurs moyennes	99,1 %			100,45%

(1) correspond au rapport entre le poids de Hg_2Cl_2 déterminé à partir du chlorure et le poids de Hg_2Cl_2 utilisé.

(2) correspond au rapport entre la somme du poids de Hg_2Cl_2 déterminé à partir du mercure dosé par NH_4SCN et du poids de Hg_2Cl_2 déterminé à partir du mercure dosé sous forme de HgS et le poids de Hg_2Cl_2 utilisé.

Les résultats obtenus sont donc très satisfaisants. Il est toutefois à noter qu'on obtient un écart systématique de l'ordre de 0,9% par défaut pour le dosage du chlorure et un écart systématique de l'ordre de 0,45% par excès pour le dosage du mercure.

. Dosage de SO_3 libre et de l'ion SO_4^{--}

L'hydrolyse de $HgSO_4$ ne nous permet pas de déterminer séparément les ions "sulfate" provenant de $HgSO_4$ et ceux provenant de l'hydratation de SO_3. Le dosage gravimétrique sous forme de $BaSO_4$ donne le sulfate total, le dosage acidimétrique donne bien H_2SO_4 provenant de SO_3, mais en plus H_2SO_4 provenant de l'hydrolyse de $HgSO_4$ qui se manifeste lorsqu'on approche de la neutralité.

B - Description des expériences

Comme nous l'avons déjà signalé, seul H Rose (1) a fait passer du trioxyde de soufre vapeur sur du calomel en poudre fine, il s'est contenté d'observer le phénomène, en l'occurence la formation d'une masse brillante. De plus il a signalé que le chlorure mercurique n'absorbe pas SO_3.

Une première série d'expériences a été faite avec SO_3 liquide à la température de la salle, puis une seconde série d'expériences a été faite avec SO_3 vapeur en augmentant la température progressivement à partir de 60°C.

I - Réaction en présence de SO_3 liquide

1) Premier groupe d'expériences.

L'appareil utilisé comporte deux parties :

- le dispositif producteur de SO_3 qui a été précédemment décrit (figure I)
- un tube laboratoire à l'intérieur duquel s'effectue la réaction $SO_3 + Hg_2Cl_2$ (figure IV)

Ce tube a été conçu de telle sorte qu'il soit possible, d'une part de sublimer du chlorure mercureux, d'autre part d'évacuer le SO_3 en excès après réaction.

La sublimation du calomel nous a semblé indispensable pour les raisons suivantes :

a) Elimination de toute trace d'humidité, qui pourrait polymériser SO_3 d'une part, et d'autre part qui aurait une influence considérable sur la vaporisation du calomel. D'après Smith et Menzies (20), le calomel rigoureusement sec a une tension de vapeur nulle à 352°, mais si on ne prend pas la précaution de sécher aussi rigoureusement le produit, il se vaporise à une température bien inférieure à 352°, ce dernier phénomène s'accompagnant d'une dismutation du calomel.

b) Cette opération élimine les dernières traces d'impuretés que pourrait contenir le produit de départ.

c) Le calomel est ainsi obtenu sous forme d'une poudre très fine, bien répartie le long des parois ; on peut penser que de cette façon le contact avec SO_3 s'effectuera dans les meilleures conditions.

Le mode opératoire est le suivant :

On introduit le calomel à l'aide d'un entonnoir dont la tige pénètre dans l'ampoule A par l'intermédiaire d'une tubulure latérale.

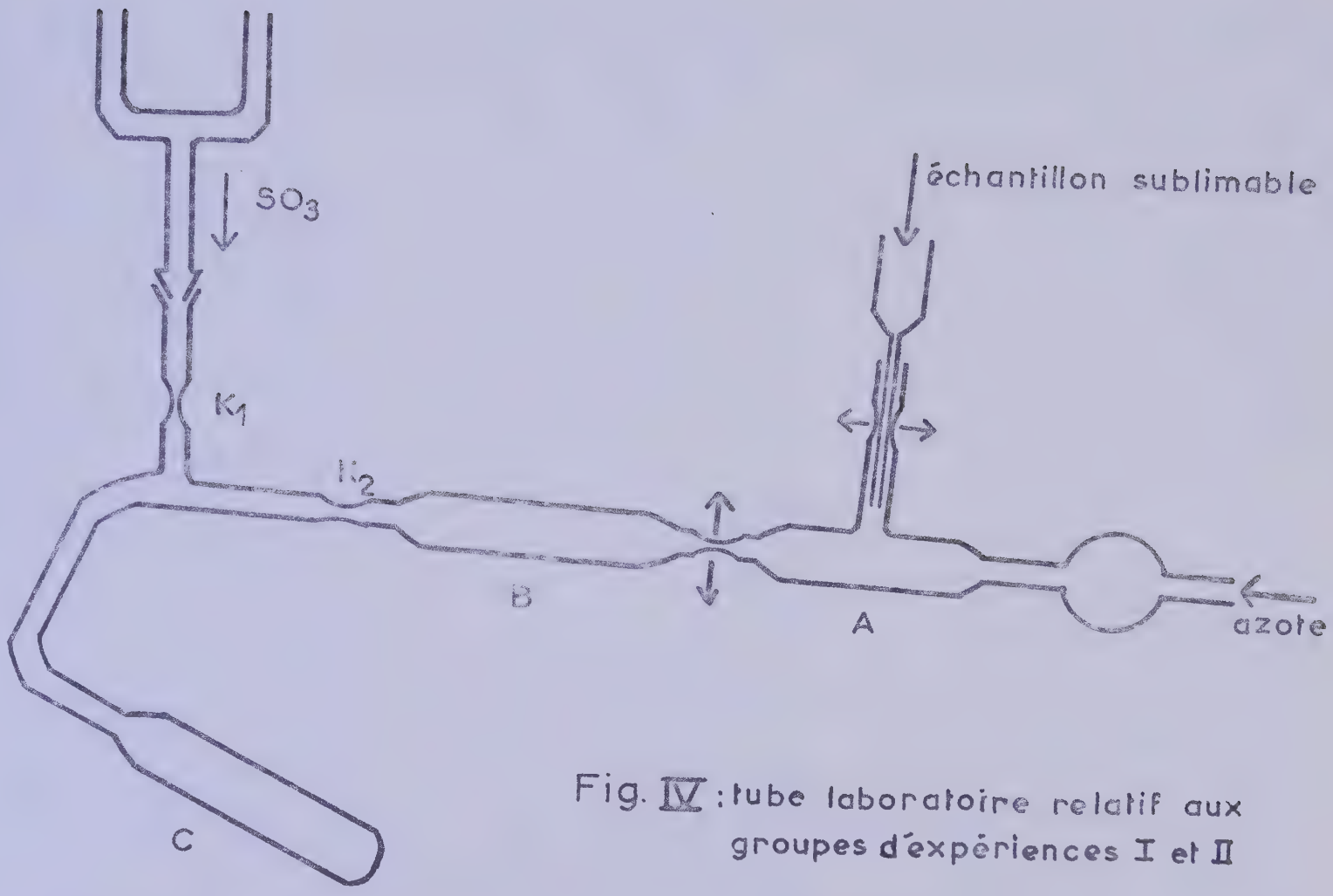


Fig. IV : tube laboratoire relatif aux groupes d'expériences I et II

Après remplissage on scelle la tubulure latérale, et on sublime sous courant d'azote, Hg_2Cl_2 dans l'ampoule B. Nous faisons passer le courant d'azote assez longtemps pour éliminer toute trace d'humidité, puis scellons l'ampoule B. Ensuite nous distillons SO_3, le dispositif est conçu de façon que SO_3 ruisselle dans l'ampoule B contenant le produit et non dans l'ampoule C, destinée à recevoir par la suite SO_3 qui n'a pas réagi. Cette opération effectuée, nous scellons en K_1. L'ampoule B est alors placée dans un thermostat à 60°C, SO_3 en excès distille dans l'ampoule C. Lorsque le niveau de ce dernier reste constant, on sépare les deux ampoules ; à cet effet, on ouvre rapidement en K_1 et scelle en K_2. Etant en surpression, il est peu probable que la vapeur d'eau de l'air puisse pénétrer dans l'appareil.

Analyse qualitative

Le produit fume à l'air et est très hygroscopique. Par chauffage on le sépare en deux parties. La partie sublimable se dissout en forte proportion dans l'eau. Dans la solution on met en évidence le chlorure mercurique, alors que la phase solide correspond à Hg_2Cl_2 . La partie non sublimable devient d'un beau jaune citron dans l'eau ce qui permet de mettre en évidence de façon certaine la présence, de $HgSO_4$.

Nous avons donc en présence, comme nous l'avions prévu : Hg_2Cl_2 , $HgCl_2$, $HgSO_4$ et SO_3 .

Analyse quantitative du produit réactionnel.

Nous dosons le mercure total et le chlorure total par la méthode indiquée précédemment, Hg_2Cl_2 par la méthode à l'iode , SO_4^{--} et SO_3 par gravimétrie. A titre documentaire nous ferons les dosages acidimétriques.

La connaissance des pourcentages en mercure total, en chlorure total et en SO_3 permettra de voir si notre mélange contient bien seulement Hg_2Cl_2 , $HgCl_2$, $HgSO_4$ et SO_3, mais ceci après calcul. En effet nous avons vu qu'il était impossible de séparer les ions SO_4^{--} de $HgSO_4$, des ions SO_4^{--} provenant de l'hydrolyse de SO_3, donc ou nous introduisons une erreur systématique par excès en considérant que tous les ions SO_4^{--} viennent effectivement des sulfates, ou nous introduisons une erreur systématique par défaut en considérant que tous les ions SO_4^{--} proviennent de SO_3. Nous avons pris cette dernière convention.

Donc ce n'est qu'après addition d'un terme correctif que la somme de nos pourcentages devra être de 100%.

Une difficulté supplémentaire provient de ce que les divers dosages ne peuvent être effectués à partir d'un même échantillon : un premier échantillon est nécessaire pour doser le mercure total et le chlorure total, un second pour doser le sulfate et un troisième pour doser le chlorure mercureux. Une telle analyse ne pourra donc avoir de sens que si le produit de départ est suffisamment homogène. Cette homogénéité est difficile à réaliser puisque nous ne pouvons extraire le produit de l'ampoule et le broyer à l'air. Nous avons cherché à la réaliser le mieux possible par percussion sur les parois de l'ampoule et agitation de celle-ci. L'expérience nous a prouvé que l'homogénéité ainsi obtenue était suffisante pour que les dosages soient valables et reproductibles.

Le mode opératoire utilisé est le suivant :

On prépare une gamme de tubes à essais de quelques centimètres de long sur lesquels peuvent être adaptés des petits bouchons de caoutchouc. On ouvre ensuite l'ampoule B et on verse dans les tubes un peu de produit. Les tubes sont bouchés immédiatement après et pesés rapidement pour éviter l'attaque du caoutchouc par SO_3, on les introduit alors, après avoir enlevé les bouchons dans des erlenmeyers remplis de 50 cm^3 d'eau distillée, La pesée des tubes vides avec leurs bouchons respectifs, nous permet de déduire les poids des échantillons. Pour le dosage du sulfate, on emploie un erlenmeyer à bouchon émeri et sitôt le tube introduit, on le referme pour éviter des pertes éventuelles de SO_3.

Voici les résultats obtenus correspondant à 5 expériences distinctes

Hg total	43,20%	50,66%	51,00%	47,17%	42,13%
Cl^-	7,66%	8,67	9,06	8,35	7,83
SO_4^{--} exprimé en SO_3	46,60	39,10	38,50	43,00	48,30
	97,46%	98,33%	98,56%	98,52%	98,26%
Hg_2^{++}	non dosé	non dosé	13,56%	9,7%	10 %
Acidité libre exprimée en SO_3	39,4 %	33,4 %	30,8 %	35,8%	42,25%

Bien entendu, tous les bilans sont par défaut, en effet nous avons admis en les faisant que la totalité du soufre se trouvait sous forme de SO_3.

Or il ne saurait en être ainsi puisque le mélange contient du sulfate mercurique. Si nous connaissons le poids de mercure combiné sous forme de sulfate, il sera alors possible d'en déduire le nombre d'ion SO_4^{--} et par conséquent de faire la correction correspondante. Or il est possible de déterminer la quantité de mercure combinée sous forme de $HgSO_4$.

En effet, on a dosé le chlore total et le chlore combiné sous forme de Hg_2Cl_2, on en déduit par différence le chlore combiné sous forme de $HgCl_2$.

D'autre part on a dosé le mercure total : puisque l'on connait le mercure sous forme de Hg_2Cl_2 et le mercure sous forme de $HgCl_2$, on en déduit le mercure sous forme de $HgSO_4$.

Les bilans pour les trois dernières expériences sont alors les suivants :

98,56%	98,52%	98,26%
1,48%	1,49%	1,20%
100,04%	100,01%	99,46%

Ces résultats permettent d'affirmer que nous avons dosé tous les corps en présence.

L'analyse qualitative et l'analyse quantitative montrent que le calomel après contact avec SO_3, donne un mélange comprenant Hg_2Cl_2, $HgCl_2$, $HgSO_4$ et SO_3 ; nous avons donc une oxydation partielle de Hg_2Cl_2, l'oxydant ne peut être que SO_3, qui n'a pu se réduire qu'en donnant SO_2. Lors des expériences nous n'avons observé aucun dégagement gazeux. Toutefois, SO_2 étant soluble dans SO_3 (21), il est possible que l'anhydride sulfureux formé soit demeuré en solution à l'intérieur de de l'ampoule. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons procédé de la façon suivante l'ampoule C préalablement ouverte, est introduite rapidement sous atmosphère d'azote dans un flacon bouché à l'émeri renfermant une faible quantité d'eau. Après hydratation du contenu de l'ampoule, on perçoit en ouvrant le flacon, l'odeur caractéristique de SO_2. L'eau du flacon décolore une assez grande quantité d'iode. Etant sûr de la formation de $HgSO_4$, $HgCl_2$ et SO_2, nous sommes amenés à écrire la réaction suivante :

$$Hg_2^{++} + 2\ Cl^- + 2\ SO_3 \longrightarrow 2\ Hg^{++} + 2\ Cl^- + SO_4^{--} + SO_2 .$$

Cette réaction n'est d'ailleurs pas quantitative.

2) Second groupe d'expériences

Nous avons mis en évidence la présence de SO_2, il faut maintenant le doser. Connaissant Hg total et Hg_2^{++} à la fin de la réaction, nous pouvons calculer la quantité de SO_2 qui a du être libérée nous aurons donc un moyen de controler nos résultats.

La méthode générale est la suivante : le contenu de l'ampoule B est préalablement distillé à la température de 60°C, l'ampoule C étant maintenue à la température de la salle. L'anhydride sulfurique et éventuellement l'anhydride sulfureux qu'il contient se condensent alors en C. En B reste seulement la phase solide constituée par le mélange des sels mercuriques et mercureux. Puis B est séparé de C comme nous l'avons dit précédemment. On dose alors SO_2 contenu dans C. La détermination du mercure total et du mercure I peut alors se faire par deux méthodes légèrement différentes.

Dans la première, on prélève dans l'ampoule deux échantillons de poids connu. Sur le premier échantillon, on détermine le pourcentage de mercure total, sur le second le pourcentage de mercure I. La connaissance du poids total des deux échantillons et du poids de produit restant dans B, jointe à la connaissance des deux pourcentages précédents, permet alors de déterminer la quantité totale de mercure et de mercure I contenue dans l'ampoule B. On voit que ce procédé est assez compliqué puisqu'il nécessite six pesées, à savoir :

Ampoule B pleine .
Ampoule B vide .

Tube contenant le premier échantillon plein
Tube contenant le premier échantillon vide

Tube contenant le second échantillon plein
Tube contenant le second échantillon vide.

Nous avons donc préfèré utiliser la seconde, plus simple, dont voici le principe : on part d'une quantité connue de chlorure mercureux et on effectue le dosage du mercure I, après réaction, sur la totalité du contenu de l'ampoule B. Pour cela on pèse une capsule, renfermant du calomel sublimé, et un entonnoir adapté à l'appareil. On verse le calomel comme l'indique la figure V et on pèse à nouveau les deux récipients, par différence on a le poids de calomel utilisé. Ensuite on fait passer un courant d'azote chaud, puis on ferme le tube au chalumeau portatif.

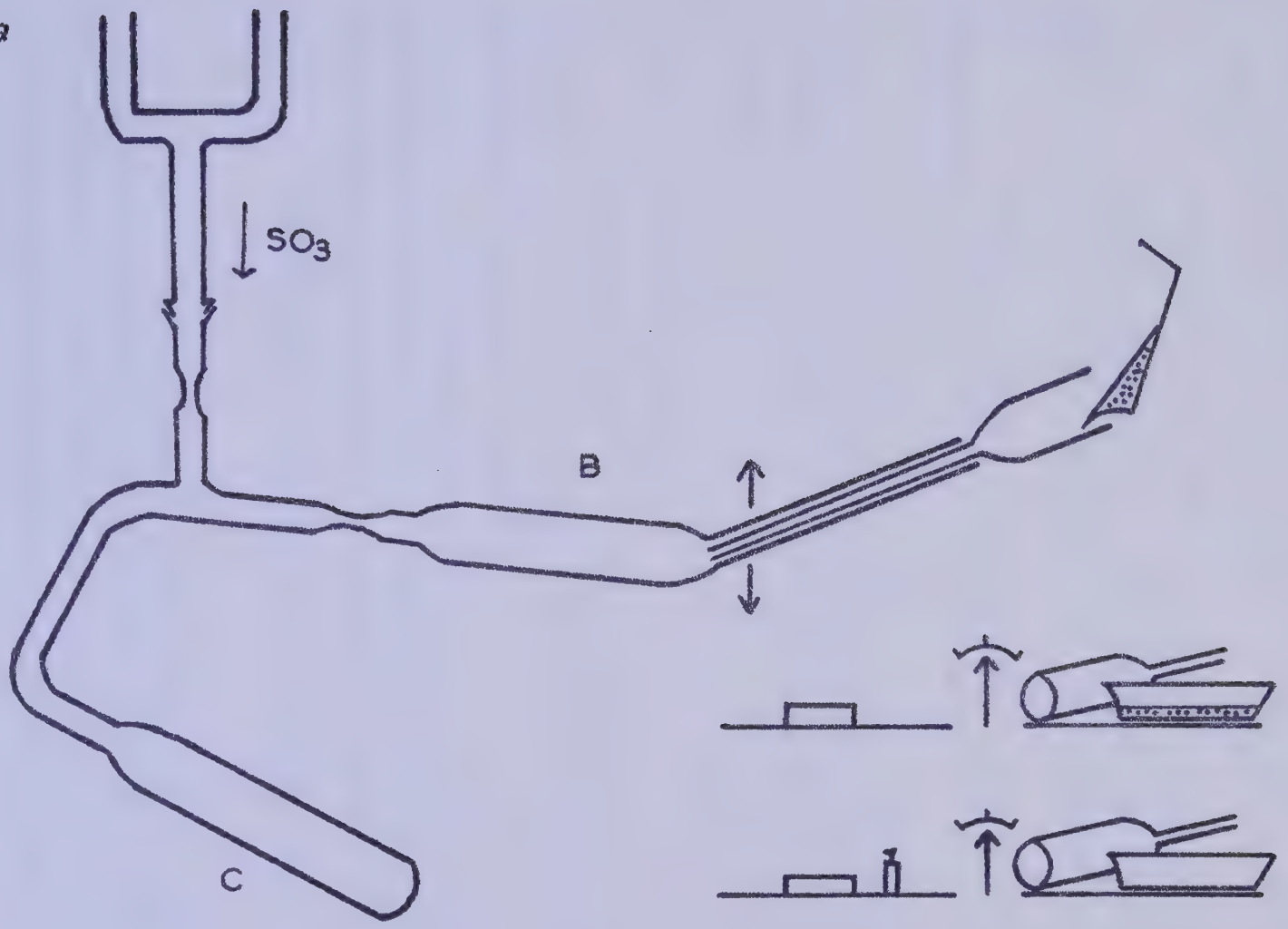
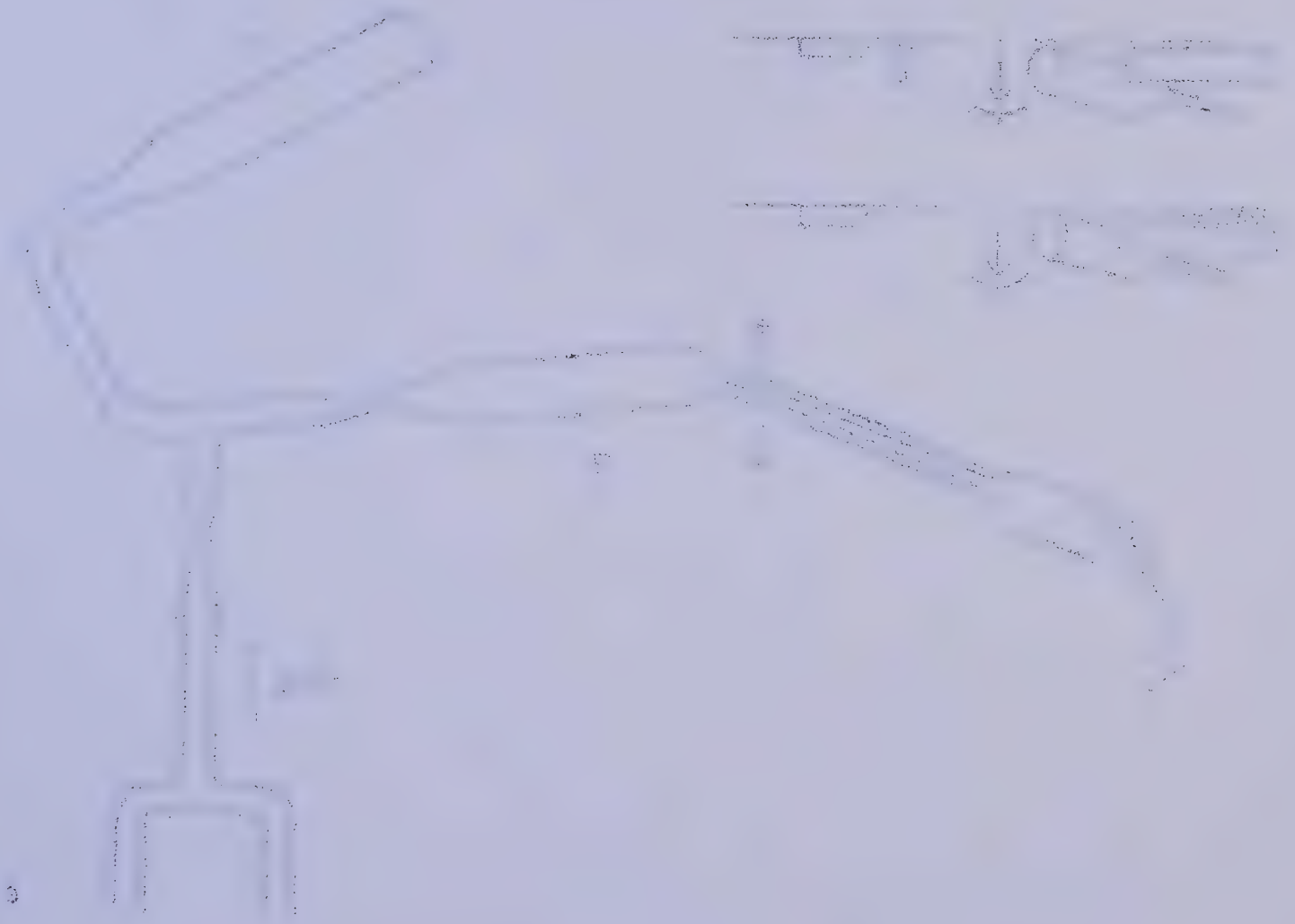


Fig. V : introduction d'un poids connu de produit



Malgré les précautions prises et les améliorations apportées, notamment la réfrigération de l'ampoule C, avant de l'ouvrir, dans un mélange de neige carbonique et d'acétone, nous avons toujours obtenu un défaut important de SO_2, de l'ordre de 30%. Nous avons vérifié également que SO_2 était sans action sur Hg_2Cl_2 et $HgCl_2$.

Les causes d'erreur sont vraisemblablement les suivantes :

- Lors de la réaction, il n'est pas certain que la totalité du SO_2 produit se dissolve dans SO_3, une partie pouvant être entraînée par le courant gazeux.

- Lors de l'hydratation du contenu de l'ampoule C, il est possible qu'une partie du SO_2 s'échappe du milieu réactionnel.

La première cause d'erreur est sans doute la plus importante, et, comme il est impossible de l'éviter, nous avons préféré mettre au point une méthode de détermination du SO_2 produit totalement différente, méthode que nous exposons ci-dessous.

3) Troisième groupe d'expériences.

Le principe en est très simple : l'anhydride sulfureux produit au cours de la réaction est entraîné sous courant d'azote dans des barboteurs à iode.

Deux difficultés apparaissent toutefois :

- il faut éliminer totalement en fin de réaction le SO_3 qui pourrait accidentellement être condensé dans certaines parties de l'appareil, puisque l'anhydride sulfurique en phase liquide est susceptible de dissoudre SO_2.

- il faut que le gaz passant dans le barboteur à iode ne renferme plus de SO_3.

Il est donc nécessaire de retenir celui-ci par un procédé convenable. Le plus simple est sans doute celui qui consiste à faire passer préalablement ce courant gazeux sur une colonne contenant un chlorure alcalin : NaCl ou KCl. On sait en effet que ces chlorures sont susceptibles de fixer SO_3 suivant la réaction :

$$NaCl + SO_3 \longrightarrow Na\ Cl\ (SO_3)_x$$

et ils ont déjà été utilisés par divers auteurs à cet usage.

L'addition se fait jusqu'à 150°C, pour des températures plus élevées on a :

$$NaCl + 3/2\ SO_3 \longrightarrow \tfrac{1}{2}\ Na_2S_2O_7 + \tfrac{1}{2}\ SO_2 + \tfrac{1}{2}\ Cl_2 \qquad (22)$$

Nous avons utilisé dans ces nouvelles expériences le dispositif schématisé sur la figure VI. Le calomel est introduit à l'aide d'un entonnoir à longue tige dans l'ampoule A. Une première pesée de l'entonnoir avec le calomel, puis une seconde celui-ci étant vide, permettent de connaître le poids introduit. On envoie un courant d'azote du côté A et on sublime le calomel dans les ampoules B et C. On profite de cette opération pour bien sécher l'anse et le rodage. Ensuite le courant d'azote arrêté, on place le four à résistance qui remplace le thermostat et on ajoute les deux récipients à chlorure de potassium. Le premier horizontal retient la plus grande partie du SO_3, le second formé d'un tube vertical placé dans un Dewar retient les dernières traces de ce corps. Si on ne met pas de piège horizontal avant la colonne, le composé d'addition forme une masse pâteuse qui empêche rapidement tout courant d'azote de passer. A la sortie de l'appareil sont mis en place :

- les barboteurs à iode
- un barboteur à KI servant à retenir l'iode entraîné.

Nous avons d'abord effectué des essais sans calomel afin de voir si, au cours des distillations successives de SO_3, il ne se produit pas accidentellement de l'anhydride sulfureux susceptible de réduire l'iode. Pour cela on distille du SO_3 dans l'anse et on le fait passer par léger chauffage dans les ampoules B et C, puis on porte le four à une température donnée. SO_3, entraîné par le courant d'azote, est alors fixé par KCl ou NaCl. Nous avons observé que l'iode était effectivement réduit d'une façon non négligeable : il peut y avoir jusqu'à 5 cm3 I_2 $\frac{N}{10}$ réduit pour une durée de passage de quinze heures. Evidemment de telles erreurs enlèvent tout sens à notre dosage, aussi faut il les éviter, tout au moins les réduire au maximum. Nous avons fait varier certains facteurs de façon systématique et avons pu en conclure :

a) qu'il est nécessaire de refroidir la colonne à KCl ou à NaCl, il ne doit pas y avoir de fumées blanches dans le premier barboteur à iode.

b) qu'il faut éviter des surchauffes lors du chauffage de la colonne à P_4O_{10}.

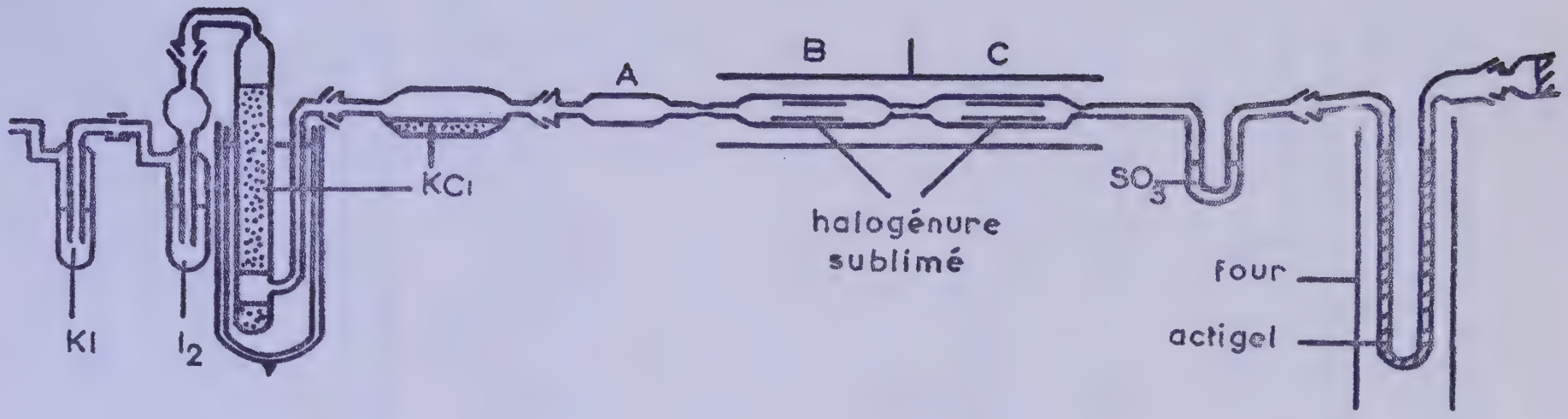


Fig. VI : dispositif relatif au groupe dexpérience III

c) que la quantité de SO_2 produite était d'autant plus faible, toutes choses égales par ailleurs, que la colonne à P_4O_{10} avait été utilisée plus longtemps, sans que son contenu soit renouvelé.

Enfin, pour plus de sécurité, nous avons intercalé entre la colonne à P_4O_{10} et le tube laboratoire, un tube en U, contenant de l'actigel, placé dans un four maintenu à 80°C. Ce corps, en effet, a la propriété de fixer SO_2 (23) et SO_3 n'a aucune action sur lui.

Voici quelques résultats obtenus dans des conditions expérimentales variées. Ils permettent de chiffrer l'ordre de grandeur de l'erreur faite.

Durée de passage de l'azote	Température du four	cm3 I_2 $\frac{N}{10}$ réduit
16 h 30 mn	60°	0,56 cm3
3 h	80°	0,87 cm3
5 h	80°	0,56 cm3
3 h 3 h 4 h	25° 50° 90°	0,81 cm3

Cette erreur systématique entraînera, par la suite, un écart entre la quantité de SO_2 mesurée et la quantité de SO_2 produite au cours de la réaction $SO_3 + Hg_2Cl_2$. Si la quantité de Hg_2Cl_2 oxydée est de l'ordre de 0,002 mole, cette erreur sera d'environ 1 à 2%.

Les expériences en présence de calomel "Merck" furent réalisées suivant le même processus, mais en restant dans des conditions bien déterminées de temps et de température, à savoir :

Température de 20°C pendant une heure pour permettre à la réaction de se faire, SO_3 étant dans ces conditions en phase liquide.

Température de 50°C pendant une heure pour distiller SO_3 libre.

Température de 110°C pendant trois heures pour éliminer le SO_3 adsorbé.

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau I

Hg total	Cl^- total	$Hg_{(I)}$	SO_2 obtenu	SO_2 théorique
66,30%	11,77%	24,04%	0,117 g	0,119 g
65,23	11,57	23,57	0,160	0,157
66,90	11,87	24,69	0,114	0,114
67,71	11,10	26,20	0,103	0,108

Les résultats exprimés en moles conduisent au tableau I bis

Nombre de moles de Hg_2Cl_2 utilisées	Nombre de moles de Hg_2Cl_2 ayant réagi	Nombre de moles de SO_2
0,00294	0,00188	0,00183
0,00285	0,00181	0,00178
0,00382	0,00244	0,00244
0,00279	0,00170	0,00161

Ayant mis au point une méthode valable de détermination de l'anhydride sulfureux produit, il nous était alors possible de tenter de faire un bilan quantitatif de la réaction.

Pour doser le sulfate, il nous fallait soit un nouvel échantillon de produit, soit utiliser une des solutions obtenues au cours des dosages précédents. Nous avons adopté cette dernière technique qui, à notre avis, introduirait le moins d'erreur.

Evidemment il n'était guère pensable de récupérer la solution obtenue après dosage du chlorure par la méthode de Volhard ; il restait donc la solution provenant du dosage du mercure I par l'iode. Mais cette dernière additionnée de $BaCl_2$ en milieu chlorhydrique donnait un précipité de $BaSO_4$ et de BaS_4O_6.

Pour éviter cet inconvénient, nous avons essayé d'oxyder le tétrathionate en sulfate et de doser le sulfate total ; en effet connaissant la quantité de $Na_2S_2O_3$ ajoutée, il était facile d'en déduire la quantité correspondante de SO_4^{--}. Mais nous ne sommes pas arrivés à faire une oxydation quantitative du tétrathionate par l'eau

oxygénée : $S_4O_6^{--} + 7\ H_2O_2 + 6\ OH^- \longrightarrow 4\ SO_4^{--} + 10\ H_2O$.

Nous avons tourné cette difficulté en remplaçant la solution de thiosulfate par une solution d'anhydride arsénieux. Pour le dosage de l'iode nous devons alors opérer dans un milieu tamponné par $NaHCO_3$.

$BaCl_2$ précipite l'arséniate de baryum qui est facilement dissous en milieu chlorhydrique.

Quelques essais préalables nous ont montré que cette méthode était effectivement utilisable et conduisait à une appréciation convenable de la quantité de sulfate contenu dans le mélange.

Voici à titre d'exemple les résultats obtenus concernant le mélange suivant :

Hg_2Cl_2 : 0,2367 g
$HgCl_2$: 0,3220 g
$HgSO_4$: 0,3364 g
H_2SO_4 : 5 cm3 de solution normale.

Le poids de $BaSO_4$ que l'on devrait théoriquement obtenir est de :

pour $HgSO_4$: 0,264 g
pour H_2SO_4 : 0,582 g

d'où le poids total : 0,846 g

Le poids effectivement obtenu est de 0,838 g, soit une erreur par défaut d'environ 1%. Il est à remarquer que le dosage préalable de Hg_2Cl_2 avait donné de bons résultats :

20 cm3 I_2 0,0995 N + 20 cm3 $NaHCO_3$ (solution saturée) $\longrightarrow$ 10 cm3 As_4O_6 0,0995 N

10 cm3 I_2 0,0995 N ont réagi qui correspondent à 0,2348 g de Hg_2Cl_2 .

Voici donc les bilans complets concernant trois essais effectués dans les mêmes conditions que précédemment.

TABLEAU II

Hg total	Cl^- total	SO_4^{--} exprimé en SO_3	Terme correctif dû à $HgSO_4$	Pourcentage total	$Hg_{(I)}$	SO_2 obtenu	SO_2 théorique
68,88%	12,23%	16,7%	1,60%	99,41%	28,98%	0,0983g	0,100g
66,77	11,85	20,25	1,61	100,48	26,00	0,156	0,152
65,80	11,67	20,92	1,25	99,64	33,90	0,114	0,105

Les résultats exprimés en moles conduisent au tableau II bis.

Nombre de moles de Hg_2Cl_2 utilisées	Nombre de moles de Hg_2Cl_2 ayant réagi	SO_4^{--} exprimé en moles de SO_3	Moles de SO_3 retenues	Moles de SO_2 produites
0,00269	0,00156	0,00326	0,00170	0,00153
0,00386	0,00236	0,00557	0,00321	0,00243
0,00337	0,00164	0,00430	0,00266	0,00178

Pour compléter cette étude, nous avons effectué quelques essais dans le but de voir :

1°) si le temps de contact de Hg_2Cl_2 avec SO_3 à la température de la salle avait une influence :

TABLEAU III

Temps de contact à la température de la salle	Nombre de moles de Hg_2Cl_2 utilisées	Nombre de moles de Hg_2Cl_2 ayant réagi
1 h	0,00252	0,00162
1 h 30 mn	0,00252	0,00156
2 h	0,00252	0,00153
2 h 30 mn	0,00252	0,00159

2°) Si le produit de réaction pouvait effectivement être considéré comme homogène.

Dans un premier tableau, nous donnons des résultats de dosages effectués sur des échantillons différents d'une même ampoule. Nous les exprimons en pourcentage par rapport au poids de l'échantillon.

TABLEAU IV

	$Hg_{(I)}$		SO_4^{--}			Hg total	
1er échantillon	9,96%	26,95%	43,03%	38,46%	48,00%	48,51%	38,85%
2e échantillon	10,04%	25,97	42,41	36,65	48,26	49,44	38,41

Le deuxième tableau concerne des résultats de dosages effectués l'un sur l'ampoule B, l'autre sur l'ampoule C.

TABLEAU IV bis

	$Hg_{(I)}$	
Ampoule B	33,93%	34,45%
Ampoule C	34,20	33,40

L'examen des résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude conduit aux conclusions suivantes :

1er - L'anhydride sulfurique liquide oxyde le chlorure mercureux à l'état de chlorure et de sulfate mercurique. SO_3 est alors réduit à l'état d'anhydride sulfureux. La réaction d'oxydoréduction correspondante peut s'écrire :

$$Hg_2Cl_2 + 2\ SO_3 \longrightarrow HgCl_2 + HgSO_4 + SO_2$$

2° - Cette réaction n'est jamais totale. Son rendement défini comme le rapport entre la quantité de mercure (I) oxydée à l'état de mercure (II) et la quantité de mercure (I) introduite varie suivant les conditions opératoires. On peut penser que les facteurs éventuellement susceptibles de modifier cette grandeur sont les suivants :

- Le temps de contact. Il ne semble pas qu'à une température donnée ce facteur joue un grand rôle. Les résultats obtenus dans la troisième série d'expériences sont concluants à cet égard. Le tableau III montre qu'en effet, au bout d'un temps de contact de 1 heure, le rendement est de 64,3% alors qu'au bout d'un temps de contact de 2 h 30 mn il est de 63,15%, l'écart observé étant dû aux erreurs expérimentales. Bien entendu il est probable que si ce temps de contact devenait inférieur à une certaine valeur limite, le rendement dimunuerait alors. Aucune expérience systématique n'a été faite en ce sens, car il est malaisé de réaliser des temps de contact suffisamment courts et cependant bien définis.

Tout se passe donc comme si la réaction était bloquée au bout d'un temps de contact probablement assez court, en tout cas inférieur à 1 heure.

- La température : une étude systématique était difficile. Les expériences du groupe III ne permettent pas en effet de faire varier la température sur un domaine suffisant, car SO_3 liquide se solidifie à 16°,3 et bout à

42°C sous la pression atmosphérique. Par contre les expériences des groupes I et II conduites en ampoules scellées sous une tension de vapeur de SO_3 supérieure à 1 atmosphère se prêtent mieux à l'étude de l'influence de ce facteur. La comparaison des résultats obtenus dans le groupe III (température = température de la salle) et dans le groupe I (température voisine de 60°C) est significative, comme le montre les valeurs numériques suivantes du rendement:

Groupe III	63,8%	63,5%	64,3%
Groupe I	73,4%	76,2%	79,3%

Il est donc probable que le rendement est, toutes choses égales par ailleurs, une fonction croissante de la température.

- La quantité de calomel utilisée et la surface apparente de contact. Il est logique de penser que le rendement reste inférieur à 100%, non à cause de la réversibilité de la réaction, mais à cause de l'intervention d'un facteur mécanique. Le fait que le produit de la réaction se présente, non pas sous forme poudreuse, mais sous l'aspect d'une masse compacte difficile à fragmenter suggère que la réaction est arrêtée par la formation d'une croûte isolant le chlorure mercureux non transformé du SO_3 liquide. S'il en est ainsi, il est certain que le rendement doit être augmenté si la surface apparente de contact augmente ; c'est ce que nous avons cherché systématiquement à faire en subliment au préalable le calomel à l'intérieur du tube laboratoire, et si la hauteur de la couche diminue, c'est à dire si l'on diminue la masse de calomel initialement introduite.

On conçoit qu'il soit malaisé d'étudier l'influence de ce facteur d'une façon reproductible. Une expérience, qui nous semble concluante, a cependant été tentée en ce sens. Le dispositif utilisé est celui décrit dans les expériences des groupes I et II. Dans un premier essai on a fait réagir 2,5g de Hg_2Cl_2, le rendement est alors de 73,4% dans un second essai, on a fait réagir 0,553g de ce corps, le rendement est bien meilleur : 86,6 %

Il est loisible de penser que, pour une masse de Hg_2Cl_2 tendant vers zéro, le rendement tendrait vers 1. Il est malheureusement malaisé de faire des dosages suffisamment précis à partir de quantités très faibles de calomel. Nous reviendrons ultérieurement sur cette hypothèse que nous essayerons de préciser.

3° - Le produit réactionnel renferme toujours une certaine quantité de SO_3. Ce SO_3 excédentaire peut être :

- ou bien du SO_3 accidentellement transformé en $SO_3\beta$ malaisément distillable
- ou bien du SO_3 retenu entre les cristallites de la phase solide sans être en aucune façon lié à ceux-ci.
- ou bien adsorbé à la surface du solide.
- ou bien lié chimiquement.

Les résultats de la première série d'essais ne permettent pas d'être affirmatif à cet égard, toutes les hypothèses peuvent être raisonnablement admises. Par contre, les résultats obtenus dans la troisième série d'expérience suggérant nettement que le SO_3 est lié solidement à la phase solide.

En effet rappelons que certaines de ces expériences ont été conduites de la façon suivante :

- SO_3 est mis en contact avec Hg_2Cl_2, pendant un certain temps à la température de la salle.
- l'excès de SO_3 est ensuite éliminé sous courant d'azote à des températures de l'ordre de 110°C.

Or même dans ces conditions, la phase solide renferme encore du SO_3 en quantité appréciable. Il est difficile de penser qu'il s'agit de $SO_3\beta$ (sublimation à 60°C) ou de SO_3 adsorbé.

Il ne peut s'agir que de SO_3 lié chimiquement ou de SO_3 retenu mécaniquement à l'intérieur de l'enveloppe constituée par la croûte isolante. Il n'est donc pas certain que le schéma réactionnel proposé soit correct. Il est possible qu'il se fasse, entre les produits résultants de l'oxydation de Hg_2Cl_2 et SO_3, un composé d'addition bien défini. Ce point de vue sera confirmé par l'étude ultérieure de l'oxydation de Hg_2Cl_2 par SO_3 en phase vapeur.

II - Réaction en présence de SO_3 vapeur

Nous conservons le dispositif utilisé dans le troisième groupe d'expériences en présence de SO_3 liquide, dispositif qui nous a permis de doser SO_2. Comme dans ces expériences une certaine quantité de SO_3 est préalablement condensée dans l'anse E. Un courant d'azote sec barbote dans cette anse, se charge d'anhydride sulfurique et traverse ensuite le tube laboratoire contenant le chlorure

mercureux. Grâce à un four auxiliaire ce tube est porté à une température θ supérieure au point de rosée de SO_3. Le chlorure mercureux est donc bien en contact avec SO_3 en phase vapeur.

Les conditions opératoires, qui doivent être reproductibles sont définies par les paramètres suivants.

1) Le temps de contact entre le chlorure mercureux et la phase vapeur. Nous avons pensé que la réaction devait être plus lente qu'en milieu liquide et, pour cette raison, nous avons choisi un temps de contact important : 17 heures.

2) La température du tube laboratoire : comme nous l'avons déjà dit, cette température ne peut être inférieure au point de rosée de SO_3. Pratiquement, nous avons toujours choisi $\theta \geqslant 50°C$.

3) La tension de vapeur de SO_3 dans la phase gazeuse. Il est évidemment difficile en régime dynamique de fixer d'une façon précise cette grandeur. Nous avons admis que, au cours du barbotage de l'azote à travers le SO_3 contenu dans l'anse E, N_2 se saturait en SO_3. Dans ces conditions la tension partielle de SO_3 dans la phase vapeur est déterminée entièrement par la température θ' de l'anse. Si donc on fixe cette température, il est logique d'admettre, au moins en première approximation, que la tension partielle de SO_3 est également déterminée et constante sous réserve que le débit en azote ne soit pas trop grand et sous réserve que la quantité de SO_3 contenue dans l'anse soit suffisamment importante pour que l'on puisse légitimement admettre que l'azote a eu le temps de se saturer en SO_3.

4) Le débit en azote qui doit être maintenu constant. Pratiquement nous avons choisi un débit de l'ordre de 3 bulles par seconde.

Les phénomènes observés sont voisins de ceux obtenus au cours de l'étude précédente. Comme dans ce cas on observe une oxydation de Hg_2Cl_2 en chlorure et sulfate mercuriques.

Nous nous sommes d'abord attaché à étudier d'une façon quantitative l'influence de la température θ sur le rendement de la réaction. Un dosage direct de Hg_2Cl_2 par la méthode à l'iode sur le produit réactionnel donne la quantité de chlorure non oxydée, tandis que le dosage de l'anhydride sulfureuse formé permet de contrôler nos résultats.

TABLEAU V

Température θ°C	Hg_2Cl_2 utilisé	Hg_2Cl_2 oxydé déduit du dosage à l'iode	Rendement	Hg_2Cl_2 oxydé déduit du SO_2 dosé
50°	0,9395 g	0,333 g	35,4 %	0,340 g
60°	0,9306	0,131	14,1	0,138
80°	0,9130	0,113	12,4	0,117
90°	0,9318	0,130	13,9	0,142
105°	0,9284	0,140	15,1	0,150
120°	0,9370	0,217	23,1	0,217
135°	0,9330	0,446	47,8	non dosé
155°	0,9333	0,725	77,6	non dosé

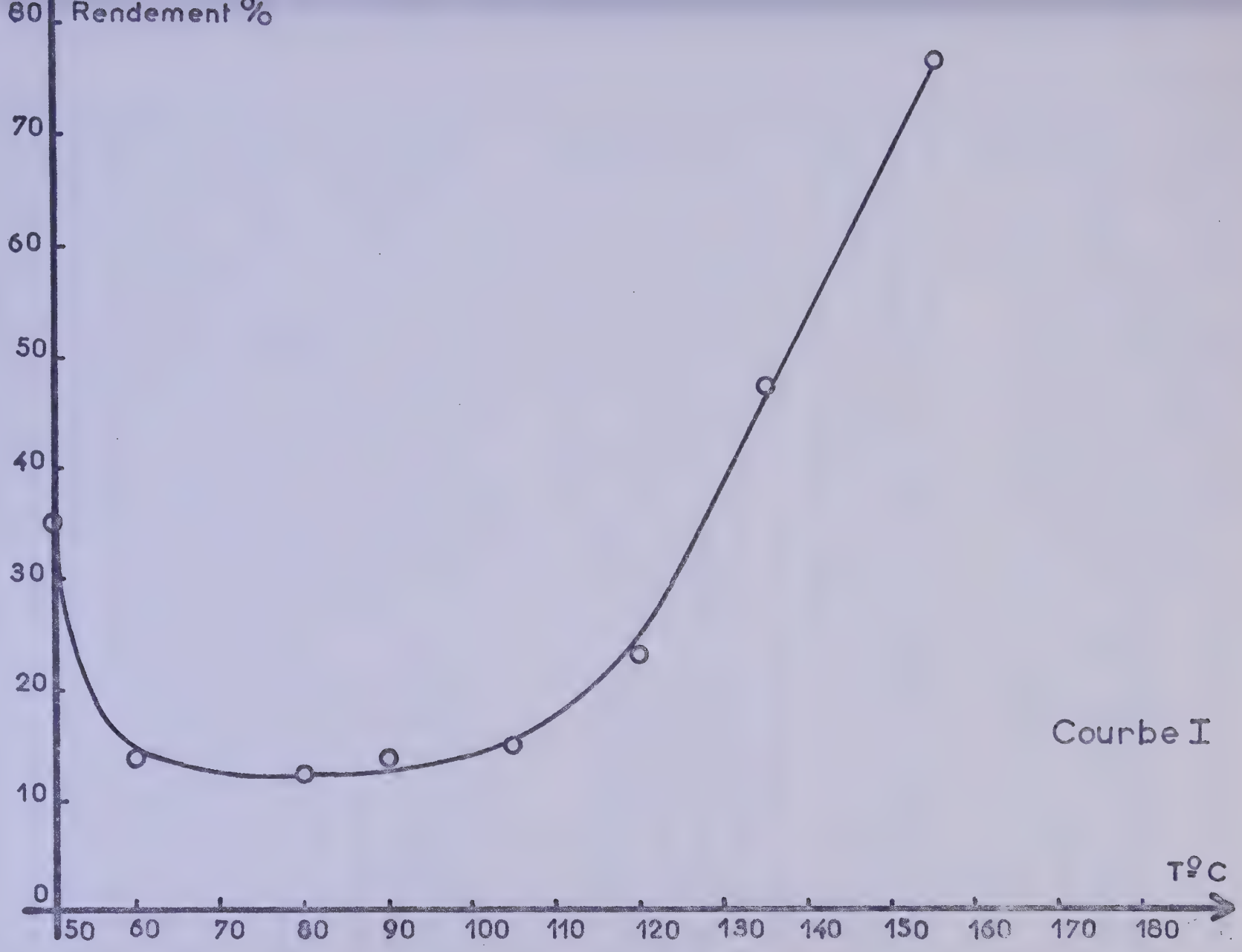
Si nous portons sur un diagramme, en ordonnée le rendement en produit oxydé, en abscisse la température, nous obtenons la courbe I. Cette dernière suggère d'envisager trois domaines de température distincts.

a) Une première région comprise entre 50 et 60°C correspondant à la partie de courbe décroissante. A la température de 50°C, voisine du point d'ébullition de SO_3, le rendement est voisin de celui obtenu en phase condensée, ensuite il décroit rapidement jusqu'à 60°C. Nous reviendrons ultérieurement sur une interprétation possible de cette partie de la courbe.

b) Une deuxième région comprise entre 60 et 100°C qui correspond sensiblement à un palier de la courbe. Dans ce domaine, la température ne joue donc qu'un rôle très secondaire sur le rendement.

c) Une troisième région commençant à 100°C qui correspond à la partie de courbe croissante. Dans ce domaine de température, on observe une sublimation du chlorure mercurique qui se condense dans la partie du tube laboratoire située à la sortie du four. Ceci est tout à fait en accord avec les valeurs des tensions de vapeur de $HgCl_2$ qui commencent à devenir notable à partir de 100°C.

Cette observation suggère une interprétation immédiate de la croissance de la courbe. En effet nous avons justifié l'arrêt de la réaction par la formation de suffaces enrobantes, il est donc bien évident que, si il apparait un phénomène nouveau,


Rendement %
80
70
60
50
40
30
20
10
0
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
T°C

Courbe I

en l'occurence la sublimation de $HgCl_2$, qui modifie ces surfaces en créant des fissures, la réaction pourra se continuer.

On conçoit alors aisément que le rendement tende à être de 100%. Mais bien entendu ce rendement limite ne pourrait être atteint, à une température donnée qu'au bout d'un temps très long, d'autant plus long que la température est plus basse puisque la tension de vapeur de $HgCl_2$ est fonction croissante de la température.

Nota : Il est certain que ces constatations confirment l'hypothèse précédément faite d'un bloquage de la réaction par formation d'une couche enrobante imperméable. Il nous a paru intéressant de préciser, à ce moment de notre travail, en quoi consistait réellement ce phénomène d'enrobement.

Deux hypothèses, ne s'excluant d'ailleurs pas, sont possibles.

- ou l'enrobement est un enrobement global, c'est ce que nous avons admis précédemment. Nous entendons par là que l'ensemble du produit se trouve en bloc recouvert par une croûte imperméable, sans que les grains pris individuellement soient eux aussi enrobés. De tels phénomènes ne sont pas exceptionnels, c'est ainsi que SO_3 forme avec As_4O_6 une couche superficielle qui isole complètement le reste du produit et empèche toute réaction de se continuer.

- ou l'enrobement se fait autour de chaque grain

Une expérience très simple permet de séparer les effets dus à ces deux causes. Il suffit pour cela de disperser les grains de Hg_2Cl_2 dans un milieu inerte de façon que le premier mécanisme ne puisse avoir lieu. Si le rendement reste du même ordre qu'en milieu non dispersé, c'est que la cause essentielle est un enrobement grain par grain, si le rendement augmente c'est que la cause essentielle est un enrobement d'ensemble. Nous avons choisi comme milieu dispersif la poudre de verre obtenue par la technique suivante : de minces pellicules de verre Pyrex sont d'abord obtenues par soufflage, puis broyées longuement au mortier. La poudre très fine résultant du broyage n'est pas utilisée directement ; en effet si l'on fait passer un courant de SO_3 sur cette poudre, on observe toujours la formation de produits noirâtres provenant peut être de traces de matières grasses recouvrant la surface, matières grasses introduites au cours du broyage. L'expérience nous a prouvé que le traitement préalable suivant permet d'éviter cet inconvénient : la poudre est d'abord lavée à l'oléum, puis rincée plusieurs fois à l'eau distillée et enfin séchée soigneusement.

Dans ces conditions la poudre peut subir l'action de SO_3, sans que son aspect se modifie de façon appréciable.

Voici quelques résultats d'essais effectués en phase condensée.

TABLEAU VI

Hg_2Cl_2 utilisé	poudre de verre	Hg_2Cl_2 oxydé	$\frac{Hg_2Cl_2 \text{ oxydé}}{Hg_2Cl_2 \text{ utilisé}}$
1,203 g	1,022 g	0,865 g	71,4 %
1,192	1,047	0,892	74,3
1,184	1,024	0,862	72,8

Ce qui donne un rendement moyen de 72,8% alors que dans les mêmes conditions, mais sans poudre de verre, il est de 63,5%. L'enrobement "en masse" du produit joue donc un certain rôle puisque le rendement augmente légèrement lorsque le produit est dispersé. Mais le phénomène essentiel apparait indiscutablement comme étant l'enrobement grain par grain.

L'action de SO_3 vapeur sur Hg_2Cl_2 n'apporte donc pas de phénomène nouveau du point de vue chimique. Notons simplement le faible rendement, environ 15%, aux températures comprises entre 60 et 100° et l'influence prépondérante que jouent la température et le temps à partir de 100° où la tension de $HgCl_2$ n'est plus négligeable.

III - Etude détaillée de la fixation du trioxyde de soufre

Nous avons signalé dans les réactions en phase liquide, que, même après passage d'un courant d'azote à 110°C pendant 2 ou 3 heures, il reste une quantité assez importante de SO_3. De même, en phase vapeur, pour des températures dépassant 100°C, le produit réactionnel retient encore SO_3. La présence de ce corps est facile à déceler, bien que celui-ci ne se présente pas sous sa forme habituelle, puisque nous n'avons formation d'aucune fumée blanche à l'air ; par contre le produit est hygroscopique, il suffit d'en mettre un peu sur un verre de montre qu'on place sur le plateau d'une balance et de suivre l'augmentation régulière du poids.

D'autre part en présence d'une faible quantité d'eau, il n'apparait pas la couleur jaune du composé basique de $HgSO_4$.

Nous avons cru bon d'étudier de façon détaillée ce phénomène puisqu'il nous suggère la formation d'un composé d'addition avec SO_3.

Il nous était possible d'étudier la fixation de SO_3, soit sur des produits préparés avec SO_3 liquide, soit sur des produits préparés avec SO_3 vapeur. Toutefois, puisque le rendement était nettement meilleur en utilisant la première technique, nous avons préféré faire porter notre étude sur le SO_3 fixé après contact de l'halogénure avec SO_3 liquide. Nous avons utilisé le second dispositif expérimental (figure VI). De plus nous avons mélangé le calomel avec un poids à peu près équivalent de poudre de verre.

Conditions opératoires.

Contact avec SO_3 liquide à la température de la salle pendant 1 h 30 mn

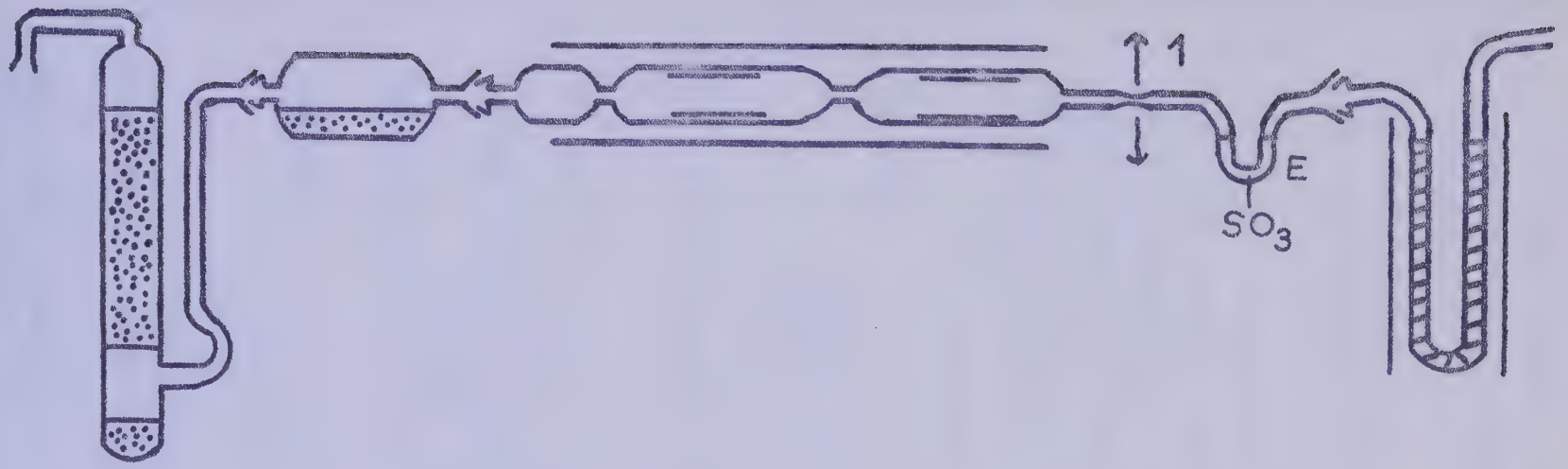
Elimination de la phase condensée par chauffage à 80°C pendant 2 h.

Passage d'un courant d'azote exempt de SO_3 et bien entendu de toute trace d'humidité pendant un temps variable.

Pour effectuer cette dernière opération, on a préféré écarter l'emploi de robinets et utiliser la technique suivante : on enlève les flacons absorbeurs à iode pour éviter une surpression, on scelle le tube laboratoire entre l'anse E et l'ampoule en étirant le verre de façon à avoir une pointe assez fragile. On enfonce à l'extrémité étirée un caoutchouc adapté, de l'autre côté, à une colonne désséchante à P_4O_{10}. Le courant d'azote passant, nous cassons la pointe en faisant jouer le caoutchouc. (figure VII)

Les valeurs numériques obtenues sont rassemblées dans le tableau VII.

Nombre de moles de SO_3 fixées rapporté à une molécule de Hg_2Cl_2 oxydée	Température pendant le passage de l'azote	Durée de passage
1,18	80°C	18 h
1,14	90°	19 h
1,06	90°	24 h
1,09	90°	45 h
$0,83_4$	100°	38 h
0,83	100°	38 h



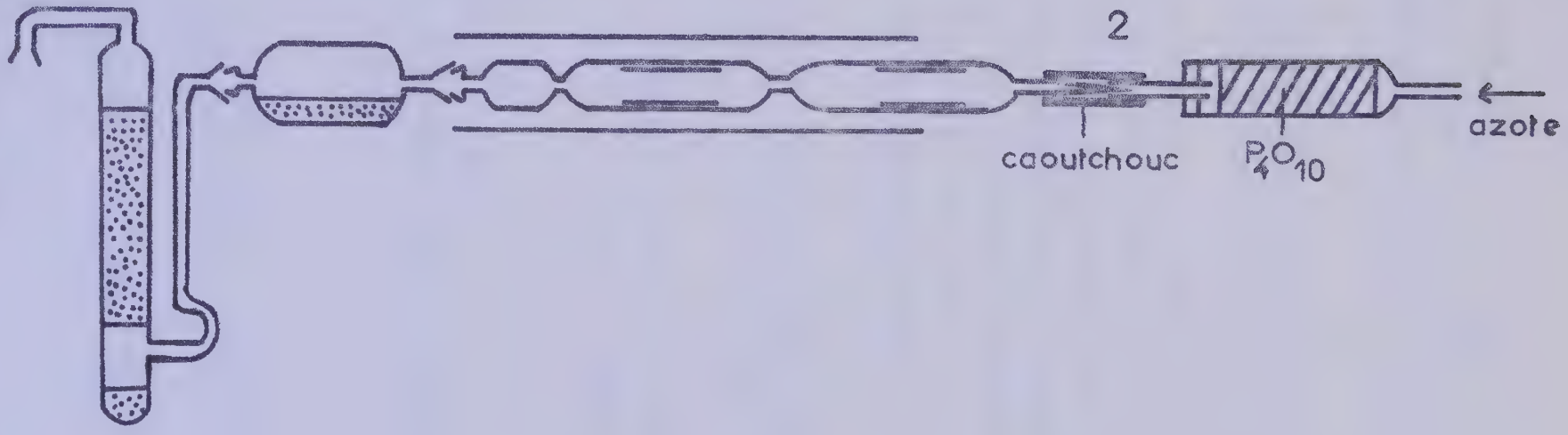
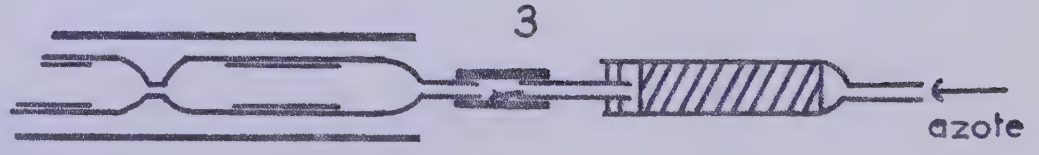


Fig. VII : envoi d'un courant d'azote exempt de SO_3



L'examen de ce tableau suggère les remarques suivantes :

- A une même température (90°C) le nombre de moles de SO_3 fixéssest indépendant du temps de passage du courant d'azote, tout au moins si ce temps est supérieur à 19 heures.
- Le nombre de moles de SO_3 fixées reste voisin de 1 par mole de Hg_2Cl_2 oxydée
- Ce nombre diminue toutefois légèrement quand la température augmente.

Avant de tirer une conclusion, il était logique de chercher si SO_3 était fixé par $HgCl_2$ et $HgSO_4$, composés qui résultent de l'oxydation de Hg_2Cl_2 par SO_3. Rappelons que d'après Rose (1) $HgCl_2$ n'absorbe aucune vapeur de SO_3. Il nous est apparu plus simple d'étudier simultanément le comportement de $HgSO_4$ et de $HgCl_2$, nous avons utilisé à cet effet des mélanges stoechiométriques de ces deux corps auxquels nous avons ajouté de la poudre de verre.

Voici les résultats obtenus pour deux essais :

Essai I

Contact avec SO_3 à la température de la salle pendant 2 heures.
Elimination de la phase condensée par chauffage pendant 2 h à 80°C.
Courant d'azote 25 h à 90°C .

Poids avant le passage de SO_3 : 0,5982 g ($HgSO_4$) + 0,5509 g ($HgCl_2$) + 1,0019 g (poudre de verre) = 2,1510 g

Poids après le passage de SO_3 : 2,1536 g

d'où la quantité de SO_3 fixée en g : 0,0026 g.

Cette même quantité exprimée en mole et rapportée à une mole de $HgSO_4$ (ou de $HgCl_2$) est de 0,016 mole.

Essai II

Contact avec SO_3 à la température de la salle pendant 1 h.
Elimination de la phase condensée par chauffage pendant 1h à 80°C.
Courant d'azote 17 h à 90°C.

Poids avant le passage de SO_3 : 0,4718 g ($HgSO_4$) + 0,4389 g ($HgCl_2$) + 0,600g (poudre de verre) = 1,5107 g

Poids après le passage de SO_3 : 1,5109 g

d'où la quantité de SO_3 fixée en g : 0,0002 g.

Cette même quantité exprimée en mole et rapportée à une mole de $HgSO_4$ (ou de $HgCl_2$) est de : 0,002 mole.

Nous avons vérifié les résultats de ce dernier essai en dosant le sulfate total par gravimétrie, on en a alors déduit la quantité de SO_3 fixée : 0,0050 g, ou 0,04 mole pour une mole de $HgSO_4$ (ou de $HgCl_2$) utilisée.

Les résultats de ces expériences prouvent indiscutablement que ni $HgSO_4$, ni $HgCl_2$, ni ces deux corps en mélange, ne sont susceptibles de fixer du SO_3 dans ces conditions.

L'hypothèse qui vient naturellement à l'esprit pour expliquer ces diverses observations est celle de l'existence d'une combinaison définie entre le sulfate mercurique, le chlorure mercurique et l'anhydride sulfurique, combinaison qui aurait pour formule globale ($HgSO_4$, $HgCl_2$, SO_3). En effet :

1° - Il n'est pas possible que le produit de l'oxydation soit un simple mélange de $HgSO_4$ et de $HgCl_2$. S'il en était ainsi, on ne pourrait en effet observer la présence de SO_3 dans la phase solide puisqu'aucun de ces corps n'est susceptible de le fixer.

2° - Il est probable que le SO_3 retenu dans la phase solide soit lié à celle-ci par des forces de liaisons chimiques et non des simples forces de Van der Wools.

Comme nous l'avons déjà dit et comme les dernières expériences le confirment, il ne saurait certainement s'agir de $SO_3\beta$ qui distille à 60°C, il ne saurait s'agir de SO_3 retenu à l'intérieur d'une croûte enrobante puisque le phénomène a lieu même après dispersion sur poudre de verre : il parait peu logique de penser qu'il s'agit de SO_3 adsorbé, puisque même sous courant d'azote sec à 90°C et au bout de 24 heures de corps n'est pas éliminé et reste en quantité notable.

3° - Les valeurs numériques suggèrent qu'il y a bien une mole de SO_3 fixée par mole d'ensemble ($HgSO_4$, $HgCl_2$). Ce dernier point amène toutefois quelques remarques:

Il est bien certain que la valeur numérique est voisine de 1, mais il est malheureusement aussi certain qu'elle semble diminuer systématiquement lorsque la température augmente.

Ces observations ne sont peut être pas contradictoires avec l'hypothèse avancée. En effet à partir de 100°C $HgCl_2$ se vaporise de façon notable.

On peut penser que cette sublimation subsiste même si $HgCl_2$ est engagé dans une combinaison certainement labile du type de celle que nous avons envisagée. A partir de 100°C, il y aurait apparition d'une phase distincte de cette combinaison avec départ de $HgCl_2$ et départ corrélatif de SO_3.

L'explication des valeurs supérieures à 1 obtenues à 80°C semble moins immédiate. Il est cependant possible qu'en plus du SO_3 chimiquement lié, il existe encore un peu de SO_3 adsorbé, d'où les écarts excédentaires, d'autant plus notables que la température est plus basse. Cette façon de voir permet d'expliquer de façon cohérente la décroissance de la courbe des rendements dans le domaine 50-70°C. En effet on peur penser que l'action de SO_3 sur la phase solide peut avoir lieu suivant deux modes distincts :

- soit que SO_3 gazeux réagisse directement sous cette forme sur la phase solide.
- soit que SO_3 gazeux soit d'abord adsorbé sur la phase solide et que ce soit ce SO_3 adsorbé qui réagisse ultérieurement.

L'adsorption correspondant en fait à une condensation superficielle de la phase vapeur, ou conçoit que le second mécanisme, lorsqu'il peut avoir lieu, se produise avec une vitesse notablement plus grande que le premier. Dans le domaine des températures relativement basses (inférieures à 90°C) le dosage de SO_3 nous a conduit à admettre qu'il existait une faible quantité de SO_3 adsorbée et que cette quantité diminuait lorsque la température s'élevait. Dans cette région, les mécanismes (1) et (2) peuvent donc jouer simultanément ; mais, lorsque la température s'élève, le mécanisme (2) rapide est défavorisé par rapport au mécanisme (1) plus lent. On conçoit donc qu'au bout d'un temps fixe le rendement diminue lorsque la température s'élève et qu'il existe une corrélation étroite entre la baisse de rendement et la diminution de la quantité de SO_3 fixée. Si la température est plus élevée, seul le mécanisme lent (1) est susceptible d'intervenir dans ces conditions le rendement doit rester sensiblement indépendant de la température, ce que l'on obtient effectivement.

Ces arguments pour valables qu'ils soient sont cependant trop indirects pour pouvoir prouver d'une façon formelle l'existence d'une phase solide $HgSO_4$ $HgCl_2$ SO_3, seule une étude aux rayons X aurait été réellement convaincante ; mais avec les moyens dont nous disposons cette étude est impossible. En effet notre mélange réactionnel qui a fixé du SO_3, est très hygroscopique, le corps que nous aurions voulu déceler doit se trouver décomposé par cette hydratation, si bien que nous avons finalement un mauvais cliché d'un mélange Hg_2Cl_2, $HgCl_2$ et $HgSO_4$.

Pour éviter cet inconvénient, il faudrait opérer en atmosphère sèche à l'aide d'une boite à gants, il serait alors possible de placer un peu de produit réactionnel au centre de deux pastilles en téflon qu'on collerait sur leur pourtour.

Remarque

Après cette étude nous sommes en mesure de confirmer pourquoi l'analyse quantitative par séparation par la chaleur d'un mélange Hg_2Cl_2, $HgCl_2$, $HgSO_4$ n'est pas appliquable à notre mélange. Ce dernier contient, en effet, du SO_3 fixé chimiquement, stable jusqu'à 100°C. Or au-dessus de cette température $HgCl_2$ commence à se sublimer et laisse apparaître du $HgCl_2$ qui ne demande qu'à réagir avec l'anhydride sulfurique libérée simultanément, nous avons en somme continuation de la réaction, donc la séparation, tout en ayant lieu n'a pour nous pas de sens. Si nous partons d'un mélange riche en Hg_2Cl_2, nous avons au bout de quelques heures 3 tronçons correspondant à $HgSO_4$, Hg_2Cl_2 et $HgCl_2$, en ouvrant le tube nous percevons l'odeur de SO_2 et n'avons aucune trace de SO_3. Si nous partons d'un mélange à faible teneur en Hg_2Cl_2 nous avons seulement deux tronçons correspondant à $HgSO_4$ et $HgCl_2$ et trouvons des traces de SO_3. Hg_2Cl_2 qui était en défaut par rapport à SO_3 a été complètement oxydé. Ceci confirme qu'à haute température la réaction soit totale.

ACTION DU TRIOXYDE DE SOUFRE SUR LE BROMURE MERCUREUX

Le remplacement du chlorure par le bromure ne soulève aucun problème nouveau du point de vue analytique. Rappelons donc simplement quelques propriétés de Hg_2Br_2 et $HgBr_2$.

Le bromure mercureux se présente sous forme d'une masse fibreuse ou d'une poudre cristalline blanche, sa densité est de 7,307. Il se volatilise à partir de 340°C et fond à 405°C. Il est peu soluble dans les solvants organiques usuels.

Quant à $HgBr_2$, c'est un produit blanc légèrement floconneux. Son point de fusion se situe entre 222°C et 236°C. Il est soluble dans l'eau et les alcools.

Nous avons utilisé du bromure mercureux préparé par nos soins en mélangeant une solution diluée de nitrate mercureux et une solution de bromure de potassium. Après lavage à l'eau et séchage à l'étuve nous l'avons sublimé deux fois.

Dosage à l'iode

40 cm3 I_2 $\frac{N}{10}$ pour environ 0,30g de Hg_2Br_2

Poids de Hg_2Br_2		$\frac{(2)}{(1)}$
utilisé (1)	déterminé par dosage (2)	
0,2871 g	0,2871	100,00 %
0,3403	0,3405	100,05
0,2849	0,2853	100,13
0,2698	0,2700	100,05

Dosage de l'halogénure et du mercure après attaque par la soude.

Essais absolument identiques à ceux portant sur le calomel, sauf que nous opérons en milieu un peu plus concentré en soude (environ 5 pastilles pour 0,65 g de Hg_2Br_2) et que nous portons à ébullition, l'attaque par NaOH étant plus difficile.

Poids de Hg_2Br_2 utilisé	(1)	(2)
0,6573 g	99,70 %	97,42% + 3,50% = 100,92%
0,6498	99,42	97,18 + 3,70 = 100,88
Valeurs moyennes	99,66 %	100,90%

(1) correspond au rapport entre le poids de Hg_2Br_2 déterminé à partir du bromure et le poids de Hg_2Br_2 utilisé.

(2) correspond au rapport entre la somme du poids de Hg_2Br_2 déterminé à partir du mercure dosé par NH_4SCN et du poids de Hg_2Br_2 déterminé à partir du mercure dosé sous forme de HgS, et le poids de Hg_2Br_2 utilisé.

I - Réaction avec SO_3 en phase liquide.

a) Expériences avec le dispositif permettant le dosage de SO_2.

Conditions opératoires : Température de 20°C pendant 3 heures
Température de 50°C pendant 3 heures
Température de 90°C pendant 3 heures.

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau VIII

Hg total	Br^- total	Hg_I	SO_2 obtenu	SO_2 théorique
65,38%	13,04%	53,78%	0,0243 g	0,0230 g
64,23	12,81	51,64	0,0313	0,0285
68,18	13,60	61,65	0,0147	0,0134
68,68	13,70	60,18	0,0192	0,0179

Les résultats exprimés en moles conduisent au tableau VIII bis

Nombre de moles de Hg_2Br_2 utilisées	Nombre de moles de Hg_2Br_2 ayant réagi	Rendement	Nombre de moles de SO_2
0,00203	0,00036	17,7 %	0,00038
0,00227	0,00045	19,8	0,00049
0,00219	0,00021	9,6	0,00023
0,00216	0,00028	13,0	0,00030

La réaction est beaucoup plus limitée qu'avec le calomel, seulement 10 à 20% de Hg_2Br_2 sont oxydés pour un temps de contact 3 fois plus long à la température de la salle.

b) Essai au thermostat

Nous avons utilisé 1,1526 g de Hg_2Br_2 et réglé le thermostat à 50°C pour une durée de 12 heures et à 65°C pour une durée de 26 heures. 0,3866 g de Hg_2Br_2 ont été oxydés, ce qui représente 33,53% de la quantité de départ.

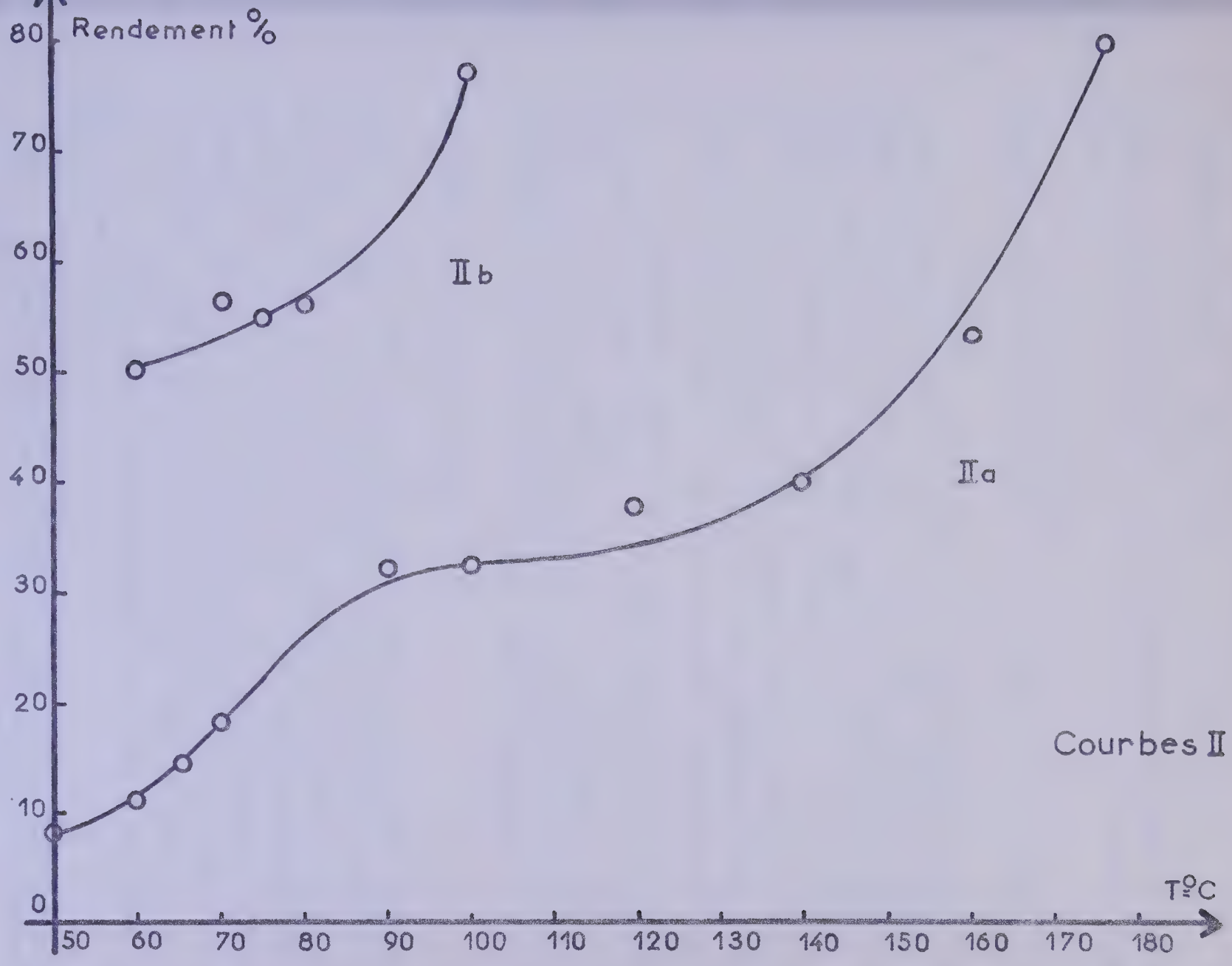
II - Réaction avec SO_3 en phase vapeur

Voici les résultats concernant des essais d'une durée de 22 heures :

Température θ°C	Hg_2Br_2 utilisé	Hg_2Br_2 oxydé déduit du dosage à l'iode	Rendement	Hg_2Br_2 oxydé déduit du SO_2 dosé
50°	0,9390 g	0,0780 g	8,3 %	0,082 g
55°	0,9164	0,125	13,6	
60°	0,9116	0,103	11,3	
60°	0,9502	0,124	13,0	
65°	0,9193	0,1345	14,6	
70°	0,9719	0,180	18,5	
80°	0,9443	0,243	25,7	0,240
90°	0,9370	0,305	32,5	
100°	0,9434	0,304	32,2	
118°	0,9185	0,353	38,5	
140°	0,9269	0,371	40,0	
160°	0,9305	0,499	53,6	0,506
180°	0,9293	0,807	86,8	
60°	0,9242	0,463	50,1	
70°	0,9115	0,515	56,4	
75°	0,9428	0,519	55,0	
80°	0,9204	0,520	56,5	0,520
80°	0,9284	0,524	56,4	0,529
100°	0,9307	0,719	77,2	

Nous avons séparé nos résultats en deux parties, en effet les rendements en fonction de la température se situent approximativement sur deux courbes distinctes, une première courbe présentant un accident aux environs de 90° et une deuxième courbe régulière correspondant à un rendement plus élevé (Courbes II)

Globalement les phénomènes observés avec le bromure mercureux sont très analogues à ceux mis en évidence avec le calomel : en particulier le fait que le rendement ne soit jamais quantitatif s'explique très bien à partir de l'hypothèse de l'enrobement. Le seul phénomène nouveau consiste en ce que l'on n'observe pas une courbe unique de rendement mais bien deux courbes distinctes sur lesquelles sont groupés tous les points expérimentaux. L'interprétation de l'existence de ces


Rendement %
80
70
60
50
40
30
20
10
0
IIb
IIa
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
T°C

Courbes II

deux courbes semble difficile. Nous nous contenterons d'exposer quelques observations que nous avons pu faire au sujet de ce curieux phénomène :

- Il est possible d'obtenir systématiquement un point de la courbe (IIa), il suffit pour cela que le bromure utilisé n'ait pas été sublimé au préalable.

- Il n'est pas possible si ce même corps a d'abord été sublimé de prévoir si l'on obtiendra un point de la courbe (IIa) ou un point de la courbe (IIb).

Néanmoins nous avons remarqué que les sublimations de Hg_2Br_2 donnaient tantôt des cristaux visibles, tantôt une poudre extrêmement fine et c'est seulement dans ce dernier cas que la réaction est beaucoup plus poussée. Cette dernière observation suggérait que c'est la surface spécifique du grain qui joue un rôle. Toutefois il ne saurait en être ainsi, ou tout au moins on ne saurait évoquer seulement cette cause, car la surface spécifique varierait certainement d'une façon continue d'une expérience à l'autre. Les points expérimentaux devraient être dispersés au hasard et dans la région du plan comprise entre les deux courbes.

On pourrait alors avancer l'hypothèse qu'il existe deux variétés allotropiques distinctes de Hg_2Br_2, mais rien n'a été signalé dans la littérature chimique à ce sujet. Par contre pour Hg_2Cl_2, dont l'étude ne nous a rien dévoilé de particulier, Duret (24) et Gambier (25) ont décrit des méthodes de préparation qui donnent un produit très divisé en poudre légère et volumineuse.

III - Etude de la fixation du trioxyde de soufre.

Nous avons vu pour Hg_2Cl_2 que la fixation était liée à l'oxydation, c'est-à-dire que plus on avait de Hg_2Cl_2 oxydé plus on avait de SO_3 fixé. On a tout lieu de croire qu'il en sera de même pour Hg_2Br_2, mais comme en phase condensée cette oxydation est faible, de l'ordre de 15% nous avons pensé qu'il était préférable d'opérer en phase vapeur où, même si nous nous trouvons sur la courbe inférieure, nous avons pour une température d'environ 90°C un rendement supérieur à 30%. De plus, nous avons mélangé Hg_2Br_2 avec de la poudre de verre.

Nous donnons les résultats concernant deux essais, l'un effectué à 80°C, l'autre à 90°C.

Passage de SO_3	Passage de l'azote	Moles de Hg_2Br_2 utilisées	Moles de Hg_2Br_2 (dosage à I_2	Moles de Hg_2Br_2 oxydées (dosage de SO_2	Moles de SO_3 fixées
42 H	9 H	0,00223	0,00088	0,00089	0,00150
22 H	17 H	0,00166	0,00067	0,00069	0,00090

Comme il fallait s'y attendre, le produit réactionnel étant hygroscopique, de l'anhydride sulfurique est fixé. Ramené à une mole de Hg_2Br_2 oxydée, cette fixation est d'environ 1,5 mole de SO_3 pour le premier essai et de 1,3 mole pour le second essai. Ces résultats, vu les faibles quantités de SO_3 intervenant (60 à 70 mg), sont peu concluants, ils laissent cependant entrevoir la possibilité de fixation d'une molécule de SO_3 pour une molécule de Hg_2Br_2 oxydée.

Cette étude peut être brièvement résumée de la façon suivante :

L'anhydride sulfurique liquide ou vapeur oxyde le bromure mercureux à l'état de bromure et sulfate mercuriques, SO_3 est alors réduit à l'état d'anhydride sulfureux. La réaction d'oxydoréduction correspondante peut s'écrire.

$$Hg_2Br_2 + 2\ SO_3 \longrightarrow HgBr_2 + HgSO_4 + SO_2$$

En phase liquide la réaction est très limitée.

En phase vapeur la réaction tend à être totale avec l'augmentation de la température, mais plus ou moins rapidement selon la nature du bromure mercureux.

Enfin il est probable qu'une mole de SO_3 soit fixée par mole de groupement ($HgSO_4$, $HgBr_2$). L'hypothèse de l'existence d'une combinaison de formule globale ($HgSO_4$, $HgBr_2$, SO_3) peut donc être envisagée.

CHAPITRE III

ACTION DU TRIOXYDE DE SOUFRE SUR L'IODURE MERCUREUX

Dans le cas du chlorure et du bromure mercureux, les réactions étaient relativement simples du fait que $HgCl_2$ et $HgBr_2$, comme on l'a confirmé, n'étaient pas oxydés par SO_3 ; seul le mercure I passe à l'état de mercure II, tandis que le chlore et le brome restent à l'état de chlorure et de bromure.

Dans le cas de l'iodure mercureux, on peut penser que l'action de SO_3 se manifeste d'abord par la formation de sulfate et d'iodure mercuriques. Toutefois, les iodures étant en général très aisément oxydables, rien ne prouve que la réaction ne se poursuivra pas par la formation d'iode et, à nouveau, de sulfate mercurique.

Nous avons donc pensé qu'il serait plus raisonnable de modifier quelque peu le plan utilisé dans le chapitre précédent, en étudiant d'abord l'action de SO_3 sur l'iodure mercurique. Cette étude préalable simplifiera beaucoup l'interprétation du comportement de Hg_2I_2 en présence de SO_3 et permettra de lever un certain nombre d'ambiguïtés.

Le plan adopté est donc le suivant :

a) Etude préalable de l'action de SO_3 sur HgI_2.

b) Etude de l'action de SO_3 sur Hg_2I_2

Nous verrons de plus au cours de cette dernière étude que l'existence d'un sel double $HgSO_4$ HgI_2, se manifeste d'une façon extrêmement nette, ce qui nous a amené à compléter ce plan par l'introduction d'une troisième partie.

c) Préparation et propriétés du sel double $HgSO_4$ HgI_2 .

a) Etude de l'action de SO_3 sur HgI_2

Méthodes de dosage.

Les corps susceptibles d'être en présence lors de cette action sont :

- de l'iodure mercurique non transformé
- de l'iode et du sulfate mercurique, s'il y a oxydation de l'iodure
- du SO_3 libre ou faisant partie d'un anion complexe peu stable.

La recherche qualitative des constituants d'un tel mélange ne soulève pas de difficultés, il suffit d'opérer par sublimation fractionnée dans un courant d'azote sec, l'anhydride sulfurique se volatilise, l'iode et l'iodure mercurique se subliment et peuvent être facilement identifiés par suite de leurs propriétés très caractéristiques, quant à la partie non sublimable, elle est constituée uniquement par le sulfate mercurique.

L'analyse quantitative, par contre, est plus délicate, car ici encore il ne saurait être question de sublimations fractionnées qui risqueraient de modifier le mélange initial, il faut donc trouver une méthode d'analyse par voie aqueuse. Or le dosage d'un iodure en présence d'iode entraînant un certain nombre de difficultés expérimentales, nous envisagerons seulement le cas particulier d'un mélange comprenant HgI_2, $HgSO_4$ et H_2SO_4, et nous verrons par la suite que c'est effectivement ce seul cas particulier qui présente un intérêt pour nous.

D'autre part nous n'avons pas jugé nécessaire de faire un bilan quantitatif du mélange et nous nous sommes limité à la détermination de l'iode, autrement dit de l'iodure mercurique. En effet, nous pourrons toujours déduire le HgI_2 oxydé et de ce fait $HgSO_4$, quant à SO_3 adsorbé ou retenu chimiquement, il peut alors être déterminé à partir des pesées.

Pour doser l'iode de HgI_2, il vient à l'esprit d'utiliser la méthode qui nous a servi pour déterminer le chlorure ou le bromure dans des mélanges semblables, méthode basée sur une attaque par la soude, malheureusement, elle ne peut être employée ici, l'iodure mercurique donnant avec la soude des composés basiques noirs, dont la composition, du reste, n'est pas bien définie. Nous nous sommes alors inspiré de la méthode de dosage de François (26) applicable à tous les composés du mercure, solubles ou non, à l'exception du sulfure. Elle consiste à réduire les sels de mercure par la limaille de zinc, en présence d'acide sulfurique, le mode opératoire est le suivant :

Le sel à étudier, finement divisé, est mélangé dans un erlenmeyer avec 1g de limaille de zinc et 10 cm3 d'acide sulfurique 2N - A deux intervalles successifs d'une demi-heure, on introduit des quantités de zinc et d'acide sulfurique égales aux premières. Après 24 heures le liquide est séparé par filtration on travaille alors sur le résidu dans le but de récupérer le mercure.

La solution ne renferme plus d'ions mercuriques, mais seulement les

anions qui leur étaient associés, on peut donc doser sans difficulté l'halogénure par une des méthodes classiques. La précision obtenue se situe autour de 0,5%

La méthode de dosage étant au point, nous avons envisagé comme pour Hg_2Cl_2 et Hg_2Br_2, l'action de SO_3 liquide et de SO_3 vapeur.

Réaction en présence de SO_3 liquide

Nous avons utilisé le même dispositif que pour le premier groupe d'expériences avec le calomel (figure IV), dispositif qui permet d'éliminer l'anhydride sulfurique en excès grâce à un bain thermostatique.

Qualitativement, on observe dès la condensation de l'anhydride sulfurique un changement d'aspect : le produit devient d'un bleu très foncé presque noirâtre, il ne se produit aucun dégagement gazeux apparent et SO_3 en excès prend une couleur bleutée. Ce dernier distillé dans l'ampoule C garde toujours une teinte bleutée, tandis que dans la première ampoule reste une masse noirâtre d'apparence visqueuse. Il est alors facile de mettre en évidence dans cette phase solide la présence de HgI_2, $HgSO_4$, I_2 et SO_3. Quant à l'ampoule contenant le SO_3 bleuté si nous l'hydrolysons dans un flacon bouché l'émeri la coloration disparait et en ouvrant le récipient nous percevons l'odeur caractéristique de SO_2. Ces observations nous rappellent la méthode de Fischer (27) pour rechercher des traces d'humidité, elle est basée sur le fait que la réaction $I_2 + SO_2 \longrightarrow$ iodure + sulfate ne peut se faire qu'en présence d'eau. Citons l'exemple d'un solvant dans lequel on a dissout un peu d'iode, si après barbotage de SO_2 la coloration a disparu, nous pouvons affirmer que le solvant n'était pas exempt d'eau. Ces considérations nous amènent donc à penser que la teinte bleutée du SO_3 est due à un peu d'iode en solution, qui est réduit par l'anhydride sulfureux en présence d'eau. Effectivement si nous ajoutons dans la solution de l'iodate après avoir chassé SO_2 par un courant d'azote nous avons formation d'iode. Du point de vue qualitatif tout se passe comme si nous avions la réaction : $HgI_2 + 2\ SO_3 \longrightarrow I_2 + HgSO_4, + SO_2$, qui dans les conditions opératoires n'est pas complète.

Notons tout de suite que cette réaction est particulière à HgI_2, en effet nous n'avons rien trouvé de semblable avec $HgCl_2$ et $HgBr_2$.

Il est alors logique de se demander si l'iode à son tour réagit avec SO_3.

En fait aucune étude d'ensemble du système I_2, SO_3 n'existe. Les travaux faits sur ce sujet sont généralement anciens et n'envisagent que quelques aspects de la question.

En phase liquide, Oddo (28) signale que par addition d'iode sur SO_3 liquide, il apparaît aussitôt la couleur vert foncée du composé $I(SO_3)_3$. D'après Haring (29) il se forme une masse visqueuse peu soluble, seulement une petite partie de l'iode se dissout en donnant une couleur bleu verdâtre.

En phase vapeur, Rose (30) et Schultz-Sellack (31) indiquent qu'à basse température (40-60°C), il se forme une masse pâteuse qui se solidifie à la longue sous forme de lamelles en un composé I_2SO_3 . En plus il se produit différents composés oxygénés de l'iode, de l'anhydride sulfureux étant libéré.

Nous avons fait un essai avec SO_3 liquide et à notre tour avons remarqué la présence d'une masse visqueuse d'un vert très foncé, surmontée de SO_3 légèrement teinté en bleu. Nous avons placé l'ampoule dans un bain à 70°C, SO_3 s'est alors condensé dans la seconde ampoule dans laquelle nous avons relevé les mêmes phénomènes que précédemment, c'est à dire la présence d'iode et de SO_2 il s'est donc formé des composés oxygénés de l'iode. Quant à la masse visqueuse, elle donne par hydrolyse de l'iode et de l'acide sulfurique qui peuvent être dosés.

Les réactions de SO_3 liquide sur l'iode doivent s'écrire :

$$I_2 + x\ SO_3 \longrightarrow I_2(SO_3)_x$$

$$I_2 + y\ SO_3 \longrightarrow I_2(O)y + ySO_2$$

Une étude complète de l'action de SO_3 sur HgI_2 se devrait donc d'inclure l'étude du système I_2 SO_3, étude qui présente certainement un grand intérêt, mais que nous n'avons pas tenté car malgré tout elle s'écarte un peu de notre sujet. Nous nous sommes donc limité à l'aspect qualitatif que nous venons de voir et qui peut être résumé brièvement ainsi :

$$HgI_2 + 2SO_3 \longrightarrow I_2 + HgSO_4 + SO_2$$

$$I_2 + xSO_3 \longrightarrow I_2(SO_3)x$$

$$I_2 + ySO_3 \longrightarrow I_2(O)y + y\ SO_2 .$$

La réaction d'oxydation n'est pas quantitative par suite, sans doute, de la formation de produits enrobants.

Nous avons envisagé alors l'action de SO_3 en phase vapeur.

Réaction en présence de SO_3 vapeur

Nous reprenons notre second appareillage (figure VI) qui permet les absorptions sélectives de SO_3 et SO_2 et qui permet surtout d'explorer un domaine de températures étendu.

Pour guider nos recherches quelques essais qualitatifs ont été effectués à diverses températures. Nous avons observé les faits suivants :

- Quelle que soit la température il y a oxydation limitée de $Hg\ I_2$ et formation d'iode et de $Hg\ SO_4$.
- Si la température est inférieure à 70°C environ, l'iode formé reste au moins partiellement dans la phase solide.
- Si la température est supérieure à 70°C environ, l'iode est entraîné intégralement par le courant gazeux et se condense à la sortie du four.

Il ne semble pas dans ces conditions, qu'il y ait réaction entre l'iode en phase vapeur et l'anhydride sulfurique également en phase vapeur. Cette façon de voir est justifiée en partie par l'absence de produits de condensation à l'intérieur de l'ampoule et par la couleur caractéristique des vapeurs d'iode, qui n'est pas modifié par la présence de SO_3.

Au contraire, toujours dans ces mêmes conditions, il y a certainement réaction à la sortie du four entre SO_3 et l'iode condensé. Les produits de cette réaction sont vraisemblablement constitués en grande partie par des composés d'addition $I_2(SO_3)_x$ et en quantités moins importantes par des composés oxygénés $I_2(O)y$.

Ces remarques générales nous ont conduit à n'étudier la réaction entre $Hg\ I_2$ et SO_3 qu'à des températures supérieures à 70°C. En effet, à des températures inférieures, le produit réactionnel est très complexe et analogue à celui obtenu en phase liquide.

A des températures supérieures à 70°C, on a à prévoir deux phases solides à étudier.

1) La phase A contenue dans l'ampoule et renfermant HgI_2, $HgSO_4$ et éventuellement SO_3 retenu.

2) La phase B résultant de l'action de SO_3 sur I_2 ; cette phase est déposée à la sortie du four et est bien séparée de la phase A.

Sur la phase solide A nous nous sommes contenté de doser l'iodure par la méthode décrite précédemment, dont la précision est, comme nous l'avons dit excellente.

Sur la phase solide B il nous a surtout paru intéressant de doser :
- l'iode libre (état d'oxydation zéro)
- l'iode oxydé sous forme de composés plus ou moins complexes du type $\left[I_2Oy\ (SO_3)_3\right]$.

La méthode utilisée est la suivante :

La phase solide B est hydrolysée dans une enceinte fermée ; après condensation et dissolution des vapeurs formées, on a une solution sulfurique contenant de l'iode et des composés oxygénés de l'iode plus ou moins dissous. On ne peut doser directement l'iode à l'état libre par le thiosulfate de sodium car la réaction donne naissance à de l'iodure de sodium, qui, en milieu acide réagirait à son tour avec les composés oxygénés. Il faut neutraliser l'excès d'acide avant le dosage de l'iode, par addition de bicarbonate de sodium, mais dans ce cas, l'iode doit être dosé par une liqueur titrée arsénieuse.

Pour la détermination de l'iode oxydé, on repasse en milieu acide, on a alors la réaction : $I_2Oy + 2\ yHI \longrightarrow (y + 1)\ I_2 + y\ H_2O$

Le dosage de I_2, cette fois par le thiosulfate, permet de déduire l'iode oxydé si on connait y.

Nos essais ont été effectués avec de l'iodure mercurique dispersé sur de la poudre de verre et leur durée a été fixée à 5 heures

Résultats concernant l'étude de la phase A. :

TABLEAU X

Température °C	HgI_2 utilisé	HgI_2 non oxydé
70°	0,5155 g	0,241$_3$ g
100°	0,5045	0,246
140°	0,5153	0,250$_7$
200°	0,5070	0,243
250°	0,5083	0,2476

Ces résultats conduisent aux conclusions provisoires suivantes :

1) La proportion d'iodure mercurique oxydée est toujours la même quelle que soit la température. Elle se situe entre 50 et 55%.

2) Le produit obtenu est parfaitement blanc, aucune trace d'iodure mercurique n'y est décelable par examen visuel. Cependant dès qu'il est mis au contact de l'eau acidulée, on voit immédiatement apparaître la teinte rouge caractéristique de l'iodure mercurique.

Ces résultats peuvent très bien s'interprêter en admettant que la réaction est arrêtée par un enrobage de l'iodure mercurique par le sulfate mercurique formé. On explique ainsi :

- l'aspect du produit et son comportement en phase aqueuse.
- le fait que le bloquage se produise toujours pour un même rendement quelle que soit la température.

En effet, dans le cas du chlorure mercureux par exemple, le rendement augmente quand la température s'élève, parce qu'il y a sublimation du chlorure mercurique, ce qui entraîne une modification de la surface enrobante. Ici aucun phénomène de ce genre n'intervient, il n'y a donc aucune raison pour que le rendement de la réaction augmente avec la température.

Nous verrons toutefois en fin de chapitre (voir remarques) qu'il existe une autre interprétation des faits, beaucoup plus satisfaisante.

Résultats concernant l'étude de la phase B.

TABLEAU X bis

Température °C	HgI_2 utilisé	Dosage I	Dosage II
70°	0,5155 g	9,95 cm3 I_2 $\frac{N}{10}$	7,05 cm3 I_2 $\frac{N}{10}$
100°	0,5045	10,53	3,79
140°	0,5153	10,03	6,17
200°	0,5070	10,05	5,1
250°	0,5083	10,4	5,2

Encore une fois cette étude n'a été faite qu'à titre complémentaire et rentrerait plutôt dans l'étude du système (I_2 , SO_3).

Néanmoins on voit clairement que cette phase solide contient, comme nous l'avons précisé, à la fois de l'iode au degré d'oxydation zéro(dosage I) et de l'iode à un degré d'oxydation inconnu (dosage II). Il est du reste possible théoriquement de déterminer cette dernière valeur, mais pratiquement la chose est irréalisable. En effet le dosage I est assez délicat :

- d'une part il est difficile d'éviter qu'un peu d'iode ne soit entraîné dans la partie absorbante de l'appareil.
- d'autre part l'hydrolyse de la phase B assez violente et la récupération de l'iode sans l'emploi d'iodure entraînent quelques pertes. Aussi une précision de 2% semble déjà bonne, mais une telle précision peut entraîner des variations de 10 à 20% sur le degré d'oxydation de l'iode, le calcul de cette grandeur n'a donc pas de sens.

Enfin un tel travail ne saurait être complet s'il ne comprenait pas l'étude de la fixation de SO_3 sur la phase A. Contrairement à ce que nous attendions le produit est hygroscopique et les pesées donnent un poids de SO_3 fixé d'environ 40 mg pour les essais effectués à 140 , 200 et 250°C. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point particulier et en donnerons une interprétation cohérente.

En résumé :

Pour des températures égales ou supérieures à 70°C, l'iodure mercurique est oxydé à l'état d'iode et de sulfate mercurique, à environ 50%, par l'anhydride

sulfurique vapeur, contrairement au chlorure et au bromure mercuriques. Le produit réactionnel obtenu se présente alors sous forme d'une poudre blanche dans laquelle on peut mettre en évidence la présence de SO_3. Pour des températures inférieures à 70°C, le produit réactionnel est analogue à celui obtenu en phase liquide par suite de la formation de produits de condensation avec l'iode libéré.

b) Etude de l'action de SO_3 sur Hg_2I_2.

L'iodure mercureux a été préparé par double décomposition entre le nitrate mercureux et l'iodure de potassium, selon la méthode préconisée par François (32) . La préparation se fait très bien et donne un beau produit jaune très peu soluble, insoluble dans l'alcool et l'éther. Le contrôle analytique de ce corps peut être fait sans difficulté par la méthode à l'iode, méthode déjà utilisée pour vérifier la pureté de Hg_2Cl_2 et Hg_2Br_2. Les mêmes précautions sont à prendre en ce qui concerne les quantités d'iodure de potassium utilisées ; pour les essais dont nous mentionnons les résultats, on a utilisé 40 cm3 I_2 $\frac{N}{10}$.

Poids d'iodure mercureux		$\frac{(2)}{(1)}$
utilisé (1)	déterminé par dosage(2)	
0,2914 g	0,2910	99,87 %
0,2849	0,2845	99,85
0,2617	0,2619	100,08

Ces résultats prouvent que l'iodure mercureux ainsi préparé à une pureté avoisinant 99,9%. Nous pouvons donc commencer l'étude proprement dite. Nous suivrons le plan qui nous est désormais familier, à savoir :

- Méthodes de dosage
- Etude en phase liquide
- Etude en phase vapeur.

Nous avons conservé les mêmes dispositifs expérimentaux que pour l'étude de l'iodure mercurique, nous ne les mentionnerons donc pas à nouveau.

Méthodes de dosage

Il est logique, comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, de

s'attendre à une oxydation de Hg_2I_2 en $HgSO_4$ et HgI_2, mais, contrairement à $HgCl_2$ et $HgBr_2$, nous venons de voir que HgI_2 était oxydé par l'anhydride sulfurique en donnant $HgSO_4$ et I_2. Les corps susceptibles d'être en présence sont donc Hg_2I_2, HgI_2, $HgSO_4$ et I_2. Les méthodes d'analyse qualitative et quantitative exposées à propos de HgI_2 restent valables ici. La seule modification à envisager provient de la présence d'un composé du mercure au degré d'oxydation +1, corps qui peut être dosé sans difficulté par la méthode à l'iode, que nous avons utilisé pour vérifier la pureté de Hg_2I_2.

Réaction en présence de SO_3 liquide

Au contact de SO_3 liquide, il se forme une masse pulvérulente, légèrement grisâtre. La réaction est peu exothermique et il ne se produit aucun dégagement gazeux apparent. Le SO_3 en excès prend une couleur bleutée. Au bout d'une heure environ, le produit change de teinte pour devenir noirâtre, il rappelle alors le produit réactionnel obtenu à partir de HgI_2. Comme avec ce dernier on peut obtenir par distillation fractionnée du contenu de l'ampoule :

- une phase solide dans laquelle on met en évidence la présence de HgI_2, $HgSO_4$ et I_2.
- une phase liquide dans laquelle on peut déceler la présence de SO_2 et I_2.

D'après ces renseignements qualitatifs, l'action de SO_3 liquide sur Hg_2I_2 semble se traduire par les réactions suivantes :

$$Hg_2I_2 + 2SO_3 \longrightarrow HgSO_4 + HgI_2 + SO_2$$

$$HgI_2 + 2\ SO_3 \longrightarrow HgSO_4 + I_2 + SO_2$$

$$I_2 + x\ SO_3 \longrightarrow I_2\ (SO_3)x$$

$$I_2 + Y\ SO_3 \longrightarrow I_2\ (O)y + y\ SO_2.$$

Nous retrouvons les difficultés rencontrées lors de l'étude de SO_3 liquide sur HgI_2, difficultés compliquées ici par l'apparition d'une réaction supplémentaire. Nous ne nous sommes pas attardé davantage et avons abordé tout de suite l'étude en phase vapeur.

Réaction en présence de SO_3 vapeur

Après avoir noté les liens très étroits qui existent entre les comportements de HgI_2 et de Hg_2I_2 en phase liquide, nous ne pouvions aborder l'étude

en phase vapeur de l'iodure mercureux sans nous inspirer des résultats obtenus avec l'iodure mercurique. Rappelons que ce dernier est oxydé par SO_3 vapeur, le rendement en produit oxydé étant de l'ordre de 50%, pour donner du sulfate mercurique et de l'iode, et que l'étude quantitative n'est possible qu'à partir de 70°C température à laquelle l'iode est complètement condensé à la sortie du four.

Il nous a donc semblé bon de faire notre premier essai à la température de 70°C. Mais contrairement à ce que nous attendions, il ne se forme pratiquement pas d'iode. Il y a cependant une réaction, en effet :

- le produit initialement jaune orangé devient parfaitement blanc sous le SO_3 et son aspect rappelle celui du produit réactionnel obtenu à partir de HgI_2.
- du SO_2 est dégagé il y a donc eu oxydation.
- l'hydrolyse de la phase solide laisse apparaître rapidement la couleur rouge de l'iodure mercurique.
- la sublimation en tube scellé permet de mettre en évidence la formation du sulfate mercurique.

Qualitativement tout se passe donc comme si nous avions eu oxydation de Hg_2I_2 en HgI_2 et $HgSO_4$ et que la réaction pour une cause inconnue se soit arrêtée à ce stade. Avant de chercher à expliquer cette anomalie il nous a paru préférable d'étudier tout de suite l'influence de la température. Remarquons d'abord que, puisqu'il ne se forma pas d'iode à la température de 70°C, il est légitime de penser qu'il ne s'en forme pas non plus à température plus basse (supérieure toutefois au point de rosée de SO_3). Rien ne nous empêchait donc de commencer l'étude de l'influence de la température à partir de 50°C.

Entre 50 et 70°C la phase solide ne renfermant pas d'iode, on pourra donc l'analyser par les méthodes déjà exposées.

Au dessus de 70°C, il se formera peut être de l'iode (l'expérience le confirme), mais l'iode formé n'est pas retenu dans ces conditions dans la phase solide A et se condense sous forme plus ou moins oxydée à la sortie du four. Le problème de l'analyse de la phase solide A reste donc le même dans tout le domaine de température exploré, puisque dans tout ce domaine, A ne renferme jamais d'iode libre ou oxydé. Il nous suffira donc, comme nous l'avons déjà exposé, de doser le mercure au degré d'oxydation + 1 restant dans cette phase solide pour connaître automatiquement le pourcentage d'iodure mercureux oxydé. Les résultats pourront du reste être contrôlés par la détermination de la quantité de SO_2 produite.

Quant à l'analyse de la phase B, elle ne pose aucun problème nouveau puisque cette phase a la même composition qualitative que la phase B obtenue par action de SO_3 sur HgI_2. On sait que dans cette phase, après hydrolyse, l'iode se trouve à la fois au degré d'oxydation 0 et à un degré d'oxydation moyen positif. Les quantités de B formées sont toujours bien faibles. Nous n'avons pas jugé nécessaire de faire une étude complète de cette phase pour chacun des essais. Nous nous sommes contenté d'évaluer l'iode qu'elle contient par dosage au thiosulfate en milieu acide.

Rappelons les réactions qui interviennent dans ce cas :

(1) $I_2Oy + 2y\ H\ I \longrightarrow (y + 1)\ I_2 + y\ H_2O$

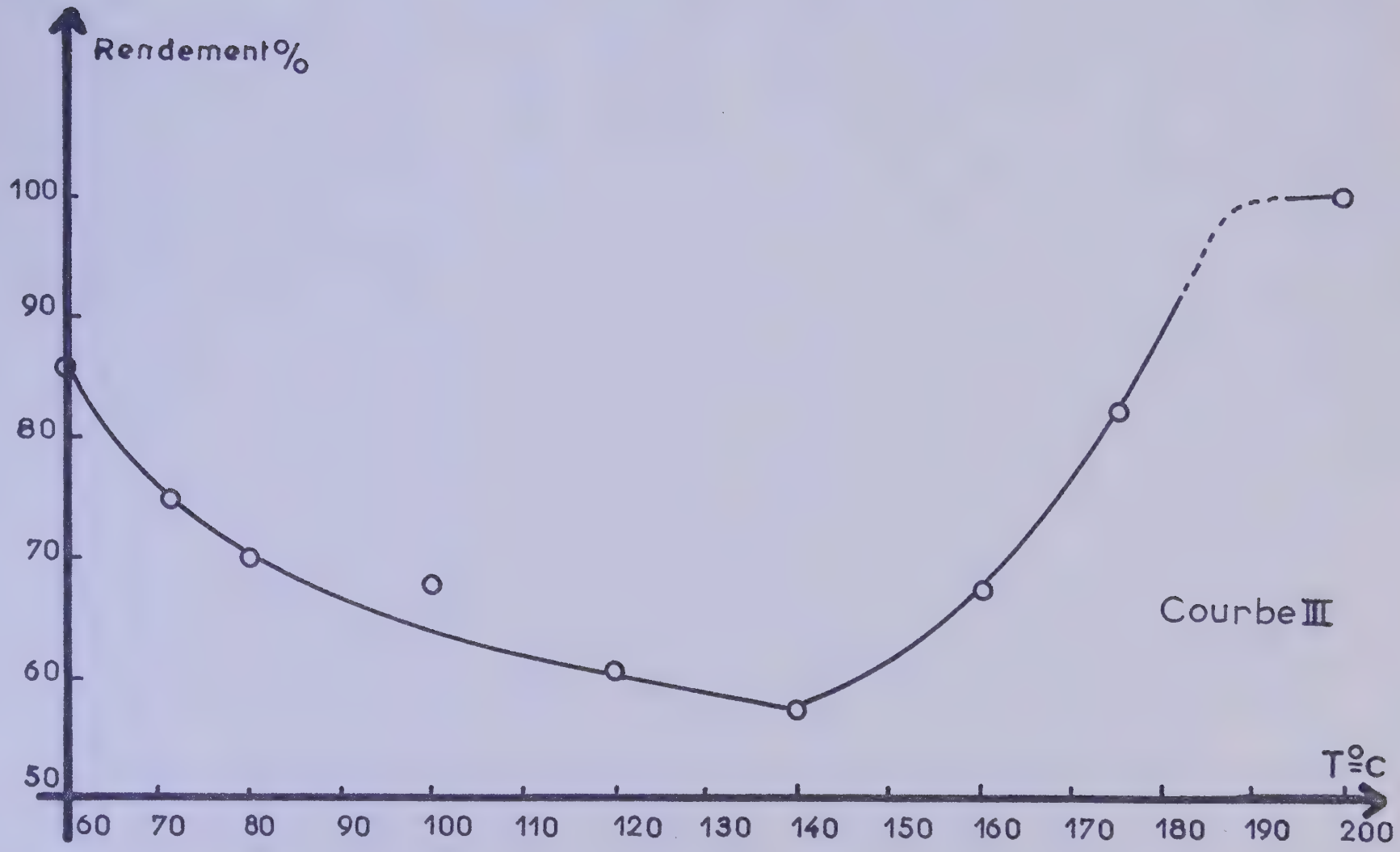
(2) $I_2 + S_2O_3^{--} \longrightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{--}$

On voit que la quantité d'iode déterminée par dosage au thiosulfate est supérieure à la quantité d'iode réellement présente dans la phase solide.

En utilisant cette méthode nous faisons donc systématiquement une erreur par excès sur la quantité d'iode présente dans cette phase. Les mesures faites au cours de l'étude de l'oxydation de HgI_2 par SO_3 permettent d'apprécier l'ordre de grandeur de cette erreur, elle est sensiblement de 30%. Malgré cet écart considérable, les résultats que nous obtenons sont suffisamment significatifs pour qu'il ne nous ait pas paru nécessaire de faire la correction correspondante, ce qui n'aurait rien changé ni à l'ordre de grandeur de ces résultats ni à leur interprétation.

Le tableau XI rassemble les résultats obtenus pour une durée de passage de SO_3 de 5 heures.

Hg_2I_2 utilisé	température °C	Dosage de I_2 à $Na_2S_2O_3$	Hg_2I_2 oxydé (dosage à l'iode	Rendement	Hg_2I_2 oxydé (dosage à SO_2
0,555 g	60°	0 cm3 $I\frac{N}{210}$	0,478 g	86,1 %	0,490 g
0,5762	67	0,37	0,434	75,3	0,437
0,5496	80	0,25	0,385	70,1	0,393
0,558	100	0,55	0,391	70,0	0,402
0,5495	100	0,45	0,374	68,1	
0,5554	120	0,60	0,3357	60,5	
0,5541	140	0,70	0,318	57,4	
0,5538	160	1,63	0,3785	68,3	
0,5523	175	2,75	0,455	82,4	
0,5532	185	3,05	0,469	84,8	
0,555	235	4,20	0,555	100,0	


Rendement %
100
90
80
70
60
50
60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200
T°C
Courbe III

La courbe III a été obtenue en portant en ordonnée le rendement en produit oxydé et en abscisse la température.

On voit que le rendement commence d'abord par décroître assez lentement jusqu'à une température de l'ordre de 140°C, pour croître ensuite beaucoup plus rapidement.

La partie décroissante de la courbe s'interprète sans doute de la même façon que l'accident correspondant obtenu sur la courbe des rendements dans le cas de l'oxydation de Hg_2Cl_2.

La croissance de la seconde partie de la courbe doit également être attribuée à la sublimation de HgI_2. Toutefois il apparait ici une particularité fort intéressante sur laquelle nous reviendrons. En effet les tensions de vapeur de HgI_2 et de $HgCl_2$ sont du même ordre de grandeur, on s'attendrait donc à ce que l'augmentation du rendement se produise, pour ces deux corps, à des températures voisines. Or dans le cas de $HgCl_2$ une augmentation se manifeste à partir de 90°C, alors que dans le cas de HgI_2 elle ne se manifeste qu'à partir de 150°C. Cet écart considérable ne saurait être imputé seulement à la différence entre les tensions de vapeur et à la plus courte durée de passage de SO_3.

Nous nous sommes limité à des températures inférieures à 235°C. A partir de cette température l'expérience nous a en effet prouvé que Hg_2I_2 lui même commençait à se subliner (et peut être à se décomposer). Les essais effectués à température supérieure n'auraient donc aucun sens.

Nous n'avons pas jugé nécessaire de construire une courbe représentant la quantité d'iode formée. On voit immédiatement en examinant le tableau XI que - :

- tant que la température est inférieure à 140°C la quantité d'iode formé est absolument négligeable.

- qu'au dessus de cette température cette quantité augmente (toutefois assez lentement, à 235°C il y a encore moins de 25% des ions iodures de Hg_2I_2 libérés à l'état d'iode).

Bien entendu comme nous l'avons déjà dit, les valeurs données sont des valeurs par excès.

Pour compléter cette étude nous avons fait quelques essais dans les mêmes conditions opératoires, mais en dispersant l'iodure mercureux sur de la poudre de verre. En effet, il nous a semblé intéressant, puisque la réaction

d'oxydation est beaucoup plus importante que dans le cas du chlorure et du bromure, de voir si l'enrobement grain par grain jouait toujours le rôle essentiel dans l'arrêt de la réaction.

Voici les résultats concernant trois essais.

TABLEAU XII

Hg_2I_2 utilisé	Température °C	Dosage de I_2 à $Na_2S_2O_3$	Hg_2I_2 oxydé (dosage à I_2)	Rendement	Hg_2I_2 oxydé (dosage à SO_2)
0,5608 g	80°	0,15 cm^3 I_2 $\frac{N}{10}$	0,556 g	99,16 %	0,575
0,5606	80	0,27	0,554	98,82	0,557
0,5550	100	0,20	0,555	100,00	0,554

Ces résultats sont remarquables. On voit que le rendement est toujours voisin de 100% lorsque la phase solide est dispersée sur de la poudre de verre. Contrairement à ce qui se passait dans le cas du chlorure et du bromure mercureux, il n'y a donc pas, dans ce cas, formation d'un "produit couvrant" enrobant les grains et arrêtant la réaction.

L'examen des résultats expérimentaux relatifs à l'action de SO_3 vapeur sur Hg_2I_2 conduit aux conclusions suivantes :

1°) Quantitativement tout se passe comme si on avait la réaction :

$$Hg_2I_2 + 2\ SO_3 \longrightarrow HgSO_4 + HgI_2 + SO_2 .$$

Son rendement varie selon la température, mais reste toujours supérieur à 50%.

Le facteur limitant la réaction est l'enrobement en masse puisque la réaction est totale si Hg_2I_2 est mélangé à un milieu dispersif inerte comme la poudre de verre.

2°) Qualitativement il est difficile d'admettre la présence de HgI_2 libre dans le milieu réactionnel, puisque l'iodure mercurique est oxydé par SO_3 en libérant de l'iode et que nous n'avons pas formation de ce dernier entre 50 et 140°C.

3°) La sublimation de l'iodure mercurique n'apparait qu'à 140°C, alors que la tension de vapeur de ce dernier devient notable à partir de 100°C. D'autre part l'augmentation du rendement de la réaction d'oxydoréduction et la formation d'iode à l'état libre ont lieu simultanément à partir de 140°C.

Ces conclusions laissent entrevoir :

- soit que la réaction d'oxydation de HgI_2 n'a pas lieu en présence de $HgSO_4$.
- soit que HgI_2 existe sous différentes variétés allotropiques, et que l'une d'entre elles contrairement aux autres n'est pas oxydée par SO_3.
- soit que HgI_2 n'est pas à l'état libre mais combiné avec $HgSO_4$ et peut être avec SO_3 pour donner un complexe dans lequel il est protégé de l'oxydation de SO_3. Ce complexe se décomposerait partiellement à partir de 140°C en libérant ses constituants, HgI_2 alors se sublimerait, tout en subissant l'action de SO_3 qui libèrerait une partie de son iode.

La première hypothèse est facile à vérifier : un essai nous a permis de constater que la présence de $HgSO_4$ n'empêche pas l'oxydation de HgI_2 et que le rendement de la réaction est sensiblement le même avec ou sans $HgSO_4$. Il est plus difficile de discuter de la seconde, car on peut toujours penser que cette variété allotropique ne se fait que par action de SO_3 sur Hg_2I_2. En tout cas il ne saurait s'agir de la variété jaune de l'iodure mercurique. En effet, cette dernière se forme à 128°C à partir de l'iodure rouge, or dans le tableau X les résultats sont analogues qu'il s'agisse d'essais effectués à températures supérieures ou inférieures à 128°C.

La troisième et dernière hypothèse semble beaucoup plus satisfaisante que la précédente, elle permet d'expliquer sans ambiguité tous les phénomènes observés. Comme une étude directe aux rayons X s'avèrait impossible, nous en avons déjà exposé les difficultés, nous avons cherché à appuyer cette hypothèse en utilisant une méthode indirecte :

L'idée directive en était la suivante : Si le fait que SO_3 n'oxyde pas l'iodure à l'état d'iode est dû à l'existence d'une phase complexe renfermant à la fois $HgSO_4$ et HgI_2, et peut être SO_3, ce même phénomène doit également se produire, tout au moins il est vraisemblable qu'il doit en être ainsi, si au lieu de prendre comme produit de départ un mélange équimoléculaire de $HgSO_4$ et de HgI_2 on arrive à préparer une "combinaison"de ces deux corps, combinaison que, pour des raisons de simplicité, nous conviendrons d'appeler "sel double". Or un tel sel double existe.

Souville (33) signale en effet qu'il a obtenu, par action de H_2SO_4 sur l'iodure mercureux, un "sulfate d'oxyde et d'iodure de mercure" qui est décomposé par l'eau en HgI_2 et $HgSO_4$. Nous avons donc cherché à mettre au point une méthode de préparation de ce corps et nous avons ensuite étudié son comportement en présence de SO_3.

c) Préparation et propriété du "sel double" $HgSO_4\ HgI_2$.

Après quelques tâtonnements, on a réussi à préparer ce sel double en utilisant le mode opératoire suivant :

Dans un bécher on attaque à chaud Hg_2I_2 par H_2SO_4 R P ; il se dégage du SO_3. Lorsqu'il n'y a plus d'iodure mercureux, on laisse refroidir la solution:de beaux cristaux blancs apparaissent. On filtre sur verre fritté, lave à l'alcool absolu sans jamais découvrir le produit, puis on sèche ce dernier sous vide, à température ordinaire. Le produit qui est blanc dans l'acide sulfurique devient jaune dès la première addition d'alcool.

Le lavage à l'alcool est assez délicat ; en effet il doit être fait avec très peu d'alcool, sinon on finit par obtenir du $HgSO_4$ pur (HgI_2 étant plus soluble). D'autre part l'alcool doit être soigneusement déshydraté, la présence de faible quantité d'eau suffit pour donner un produit rougeâtre, le sel étant sans doute décomposé superficiellement.

Dans le but de rendre la méthode plus pratique d'autres solvants ont été utilisés, tels que le cyclohexane et l'éther, mais sans succès, en effet malgré un très grand nombre de lavages, ils ne peuvent éliminer complètement H_2SO_4. Notons que la présence de H_2SO_4 est facile à déceler, il suffit de mettre un peu de produit dans un tube à essai et de chauffer , on observe un dégagement de vapeur d'iode, en présence de H_2SO_4, il se fait la réaction :

$$HgI_2 + H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + SO_2 + H_2O + HgSO_4 \quad .$$

Pour doser le produit nous avons utilisé la même méthode que Souville qui fait une séparation par la chaleur. Pour cela on introduit à l'aide d'une tubulure latérale et d'un entonnoir, le produit dans un tube Pyrex, plus près d'une extrémité du tube que de l'autre (environ au quart de la longueur). On fait passer bulle à bulle un courant d'azote et place la partie du tube contenant le produit dans un four qu'on porte à 300-350°C. HgI_2 se sublime et se condense à la sortie du four tandis que $HgSO_4$ se trouve isolé à l'intérieur du four. Il suffit de tronçonner le tube, afin de déduire par pesées le poids de HgI_2 et le poids de $HgSO_4$.

Les essais suivants ont été faits à partir d'un mélange de HgI_2 et de $HgSO_4$ de composition connue.

	utilisé	trouvé
$HgSO_4$	0,2950 g	0,2947 g
HgI_2	0,4463	0,4475
$HgSO_4$	0,2957	0,2949
HgI_2	0,4487	0,4495

Cette méthode donnant de très bons résultats, nous l'avons appliqué à l'analyse de notre produit.

Produit utilisé	HgI_2	$HgSO_4$	$HgI_2 + HgSO_4$	$HgSO_4$ théorique calculé à partir de HgI_2 trouvé
0,9111 g	0,5517 g	0,3558 g	0,9075 g	0,3598
0,8129	0,4934	0,3178	0,8112	0,3218
0,8376	0,5056	0,3307	0,8363	0,3298

Le produit obtenu correspond bien à la formule $HgSO_4\ HgI_2$.

Notons que cette méthode de préparation n'est pas la seule indiquée dans la littérature chimique: Paic (34) a constaté la formation de $HgSO_4\ HgI_2$ lorsqu'on chauffe vers 300°C un mélange de sulfate et d'iodure mercuriques en quantités équivalentes, ou plus simplement lorsqu'on broie au mortier un tel mélange. Nous avons réalisé ces deux modes de préparation et avons obtenu effectivement le composé $HgSO_4\ HgI_2$ qu'on a caractérisé à l'aide des rayons X (voir plus loin). Malgré tout il est difficile d'obtenir un produit d'une grande pureté, soit qu'une partie de HgI_2 se sublime, soit que par broyage au mortier la réaction ne soit pas totale, la méthode de préparation de Souville est donc préférable. Enfin Paic (34) a obtenu à nouveau $HgSO_4\ HgI_2$, en traitant au bain marie, de l'iodure mercurique par de l'acide sulfurique contenant 20% d'anhydride.

En ce qui concerne les propriétés physiques de ce "sel double", Paic

signale seulement qu'en tube scellé, il fond à 332°C et se décompose aux températures supérieures. Pour notre part, nous avons observé qu'à la pression atmosphérique HgI_2 commence à se sublimer à partir de 250°C et qu'aux environs de 300°C $HgSO_4HgI_2$ se décompose complètement en ses constituants.

En ce qui concerne les propriétés chimiques, absolument rien n'est signalé. Nous allons maintenant étudier l'action de SO_3 sur ce corps.

Un premier essai qualitatif à 80°C nous a permis de constater que le produit qui est jaune pâle au départ devient complètement blanc au bout d'un certain temps de passage de l'anhydride et qu'il n'y a pratiquement pas d'iode formé. Ce résultat confirme pleinement l'hypothèse que nous avons faite au départ.

D'autre part, même après passage d'azote sec durant plusieurs heures à 100°C, le produit est hygroscopique, ce qui laisse envisager une fixation de SO_3 Le paragraphe suivant est consacré à l'étude de cette fixation.

Etude de la fixation de SO_3 sur $HgSO_4HgI_2$.

Nous procédons de la même façon que dans le cas de Hg_2Cl_2 et le cas de Hg_2Br_2. Les résultats ainsi obtenus concernent des essais effectués dans des conditions différentes de temps et de température.

TABLEAU XIII

$HgSO_4HgI_2$ utilisé	Passage SO_3	Passage azote	Dosage de I_2 à $Na_2S_2O_3$	SO_3 fixé (pesées)	SO_3 fixé (déduit de $BaSO_4$)	SO_3 théorique correspondant à $HgSO_4HgI_2SO_3$
0,8840 g	80° 15H	100° 8H	0,1cm^3 $I_{\frac{N}{210}}$	0,090g	0,0932g	0,0937g
1,1983	110° 60H	110° 8H	0,5	0,1259	0,1264	0,1276
0,8852	80° 20H	120° 8H	0,3	0,0921	0,0919	0,0935
0,7900	80° 16H	150° 5H	0,3	0,079		0,084

Ces résultats sont très concluants, ils permettent d'affirmer qu'il y a fixation d'une molécule de SO_3 par molécule de $HgSO_4HgI_2$.

$$HgSO_4\ HgI_2 + SO_3 \longrightarrow HgSO_4\ HgI_2SO_3$$

jaune blanc .

Ce dernier produit lavé à l'alcool redonne $HgSO_4\ HgI_2$.

Ces observations nous conduisent aux conclusions suivantes :

- le prétendu "sel double" isolé par Souville et dont l'existence pourrait encore sembler douteuse, a donc une individualité chimique indiscutable. Contrairement au mélange équimoléculaire $HgSO_4HgI_2$, il n'est en aucune façon oxydé par SO_3 avec libération d'iode .

- Ce sel double est susceptible de fixer une mole de SO_3 par ensemble $HgSO_4HgI_2$ pour donner vraisemblablement un composé défini de formule globale $HgSO_4\ HgI_2\ SO_3$.

- On peut donc légitimement admettre que, au cours de l'action de SO_3 en phase vapeur sur Hg_2I_2, tout se passe comme si il se formait d'abord le sel double $HgSO_4\ HgI_2$ et qu'ensuite, en présence d'un excès de SO_3, on avait formation du composé $HgSO_4HgI_2SO_3$.

On a donc cherché à caractériser ces deux corps dans le produit réactionnel, il était logique pour cela d'envisager deux séries d'expériences :

1°) Contrôler si on a une molécule de SO_3 fixée par molécule de Hg_2I_2 oxydée.

2°) Laver le produit à l'alcool, puis le doser par sublimation ; on doit obtenir un produit jaune qui par chauffage donne en quantités stoechiométriques $HgSO_4$ et HgI_2.

Nos essais ont été effectués en présence de poudre de verre, puisque dans ces conditions la réaction est totale. Les résultats obtenus étaient sensiblement analogues, aussi ne donnerons nous les valeurs obtenues que pour un de ceux-ci, en mentionnant les manipulations réalisées afin d'avoir un ordre de grandeur de la précision pouvant être obtenue.

1°) Etude de la fixation de SO_3

Capsule (1,0328 g Hg_2I_2
(1,0809 g poudre de verre

Après avoir homogénéisé le mélange, on l'introduit dans le tube laboratoire. Il reste après la capsule et l'entonnoir 0,0070g de produit correspondant à : (0,0034 g Hg_2I_2
(0,0036 g poudre de verre.

d'où le mélange utilisé { 1,0294 g Hg_2I_2 ou 0,00157 molécule
{ 1,0713 g poudre de verre.

On fait passer SO_3 vapeur à 80°C de façon à avoir un produit réactionnel entièrement blanc, ce qui nécessite 31 h de passage.

Iode formé : 0,63 cm3 I_2 $\frac{N}{10}$ qui correspondent à 0,0206 g ou 0,000031 molécule de Hg_2I_2 oxydé en $HgSO_4$ et I_2.

Dosage de SO_2

32,85 - 0,63 = 32,22 cm3 I_2 $\frac{N}{10}$ ont été réduits, ce qui correspond à 1,055g de Hg_2I_2 oxydé ; nous étions parti de 1,030 g, il a donc été entièrement oxydé. (Le dosage de SO_2 donne un excès de 2,5%, ce qui est normal pour des raisons indiquées précédemment).

Passage du courant d'asote à 100°C pendant 14 h.

Poids de produit dans l'ampoule 2,3776 g qui correspondent à :

1,0773 g poudre de verre
0,0186 g $HgSO_4$ (oxydation de 0,0206 g Hg_2I_2 en I_2 et $HgSO_4$)
1,1566 g $HgSO_4HgI_2$ (oxydation de 1,0294 - 0,0206 = 1,0088 g Hg_2I_2 en $HgSO_4$ HgI_2)
x g SO_3
2,2525 g + x g d'où x = 2,3776 - 2,2525 = 0,1251 g SO_3

Nous avons 0,1251 g ou 0,001563 molécule de SO_3 fixée, d'autre part 1,0088 g ou 0,001540 molécule de Hg_2I_2 ont été oxydés en $HgSO_4$ HgI_2. Ces résultats nous permettent d'affirmer qu'il y a fixation d'une molécule de SO_3 par molécule de Hg_2I_2 oxydé.

L'écart relatif entre la valeur expérimentale et la valeur théorique est de l'ordre de 2%. Ce résultat est remarquable, et à vrai dire inespéré : le poids de SO_3 fixé n'étant obtenu que de façon indirecte et à la suite de mesures nombreuses et parfois délicates, on se serait raisonnablement attendu à un écart plus grand.

2°) Lavage du produit à l'alcool et dosage par sublimation.

Comme nous l'avons vu le lavage à l'alcool est assez délicat, et ceci d'autant plus que nous ne disposions que d'une faible quantité de produit (environ 1,15g) ; il faudra donc utiliser très peu d'alcool, dans cet essai nous en avons utilisé moins de 50 cm3. Le produit obtenu est jaune.

Le dosage par sublimation conduit aux résultats suivants :

$HgSO_4$ + Poudre de verre = 0,7208 g
HgI_2 0,3018 g

1,0226 g pour 1,0302 g de produit utilisé.

On traite $HgSO_4$ + poudre de verre par de l'iodure de potassium et on recueille la poudre de verre sur un filtre, ce qui donne :

poudre de verre : 0,5210 g
$HgSO_4$ 0,1998 g
HgI_2 0,3018 g

Si le produit était $HgSO_4\ HgI_2$, la quantité de $HgSO_4$ qui devrait correspondre à 0,3018 g de HgI_2 est de 0,1968 g , nous avons donc un très léger excès en $HgSO_4$, ce qui est normal ; en effet nous avons vu que l'alcool avait tendance à décomposer $HgSO_4\ HgI_2$ en dissolvant HgI_2. Nous avons donc bien isolé $HgSO_4\ HgI_2$.

En résumé, ces deux séries d'expériences permettent d'affirmer qu'au cours de l'action de SO_3 vapeur sur l'iodure mercureux, il y a formation du "sel double" $HgSO_4\ HgI_2$ et fixation de SO_3 en quantité stoechiométrique, d'où le schéma réactionnel suivant :

$$Hg_2I_2 + 3\ SO_3 \longrightarrow HgSO_4\ HgI_2SO_3 + SO_2 \qquad (1)$$

Remarques

L'étude précédente qui nous a conduit à des conclusions indiscutables va nous permettre, de plus, de lever quelques ambiguïtés rencontrées au début de ce chapitre.

1°) Réaction en présence de SO_3 liquide

Il nous a semblé intéressant d'expliquer une observation faite lors de l'action de SO_3 liquide sur Hg_2I_2 : celui-ci en présence de SO_3 liquide prend d'abord une teinte gris blanc et ce n'est qu'après un contact d'au moins une heure que le produit devient vert noirâtre et que le SO_3 en excès prend une teinte bleutée.

D'où l'idée que dans un premier stade, il se fait effectivement le composé $HgSO_4HgI_2SO_3$, mais que celui-ci après un contact prolongé avec l'anhydride sulfurique s'oxyde à son tour pour libérer de l'iode.

Afin de confirmer cette hypothèse, il nous fallait réaliser un dispositif permettant d'éliminer le SO_3 en excès au bout d'un temps assez court ; à cet effet nous avons conçu l'appareil correspondant à la figure VIII. L'élimination de SO_3 est faite par filtration sur verre fritté, il suffit pour l'amorcer de faire une dépression dans l'ampoule B : le SO_3 recueilli est pratiquement incolore. Après cette opération on scelle l'ampoule B et par distillation sous vide on élimine les dernières traces de SO_3 en excès. Le produit obtenu, d'un blanc grisâtre, ne contient pratiquement pas d'iode, par addition d'eau il laisse apparaître HgI_2. Toutefois l'oxydation de Hg_2I_2, bien que très poussée (environ 90%), n'est totale qu'en présence de poudre de verre, il est alors facile de mettre en évidence le composé $HgSO_4\ HgI_2$. L'action de SO_3 liquide peut donc se schématiser aussi suivant :

$$Hg_2I_2 + 3SO_3 \longrightarrow HgSO_4\ HgI_2\ SO_3 + SO_2 .$$

et ce n'est qu'après un temps de contact prolongé qu'on a des réactions secondaires:

$$HgSO_4HgI_2SO_3 + SO_3 \longrightarrow 2\ HgSO_4 + I_2 + SO_3 + SO_2$$

$$I_2 + xSO_3 \longrightarrow I_2(SO_3)x$$

$$I_2 + y\ SO_3 \longrightarrow I_2(O)y + y\ SO_2 .$$

Par conséquent tant en phase liquide qu'en phase vapeur, l'action de SO_3 sur l'iodure mercureux conduit au composé $HgSO_4\ HgI_2\ SO_3$.

2°) Existence d'un composé $HgSO_4\ HgI_2\ H_2SO_4$.

Nous avons signalé, lors de la préparation de $HgSO_4\ HgI_2$ par action de H_2SO_4 sur Hg_2I_2, que l'excès d'acide sulfurique ne pouvait être complètement éliminé par divers solvants, en particulier l'éther, ce qui parait assez surprenant puisque H_2SO_4 est miscible à l'éther, c'est pourquoi nous avons fait l'expérience suivante : On prend du sulfate mercurique et on le laisse en contact quelques heures avec de l'acide sulfurique concentré, ensuite on filtre le tout sur verre fritté et on lave le sulfate par de l'éther ; sans aucune difficulté on obtient du $HgSO_4$ pur. Il est donc anormal qu'en prenant $HgSO_4\ HgI_2$, on ne puisse obtenir le même résultat, d'où l'idée d'une fixation chimique de H_2SO_4 semblable à la fixation chimique de SO_3. Pour vérifier cette hypothèse, on a dosé la quantité de SO_3 contenue dans le produit obtenu par le procédé de Souville, mais avec lavage à l'éther.

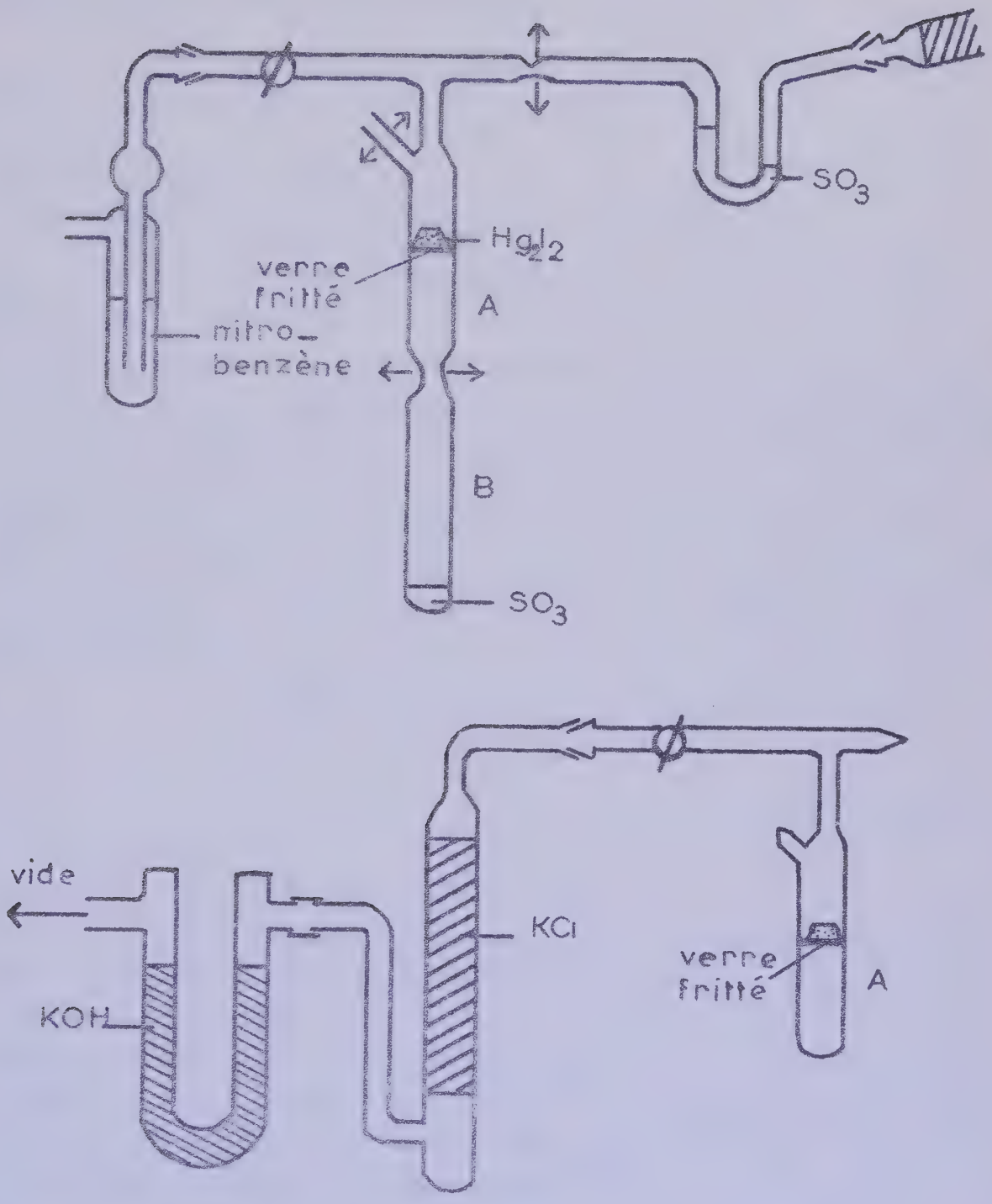


Fig. VIII : Hg_2I_2 + SO_3 liquide

Essai I 3,277 g de produit

Poids de $BaSO_4$: 1,7933 g qui correspondent à : 0,615 g de SO_3.

Si le composé était $HgSO_4\ HgI_2\ H_2SO_4$, on devrait avoir 0,617 g de SO_3.

Essai II 3,238 g de produit

Poids de $BaSO_4$: 1,7568 g qui correspondent à : 0,603 g de SO_3.

Si le composé était $HgSO_4\ HgI_2\ H_2SO_4$, on devrait avoir 0,610g de SO_3.

Ces résultats sont très concluants, mais ils ne sauraient suffire à affirmer que nous avons $HgSO_4\ HgI_2\ H_2SO_4$ et non $HgSO_4\ HgI_2\ SO_3$. Cependant il est peu probable que $HgSO_4\ HgI_2\ SO_3$, très hygroscopique, puisse exister en présence de H_2SO_4, d'autre part par chauffage il donne des fumées blanches de SO_3 et son hydrolyse est assez brutale, contrairement au produit lavé à l'éther. Nous conclurons donc par l'existence d'un composé $HgSO_4\ HgI_2\ H_2SO_4$; Souville (33) qui avait lavé le produit de cristallisation à l'alcool, n'avait pas signalé la fixation d'une molécule de H_2SO_4 par molécule de $HgSO_4HgI_2$ formée. La réaction s'écrit :

$$Hg_2I_2 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow HgSO_4\ HgI_2\ H_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O \qquad (1')$$

et $HgSO_4\ HgI_2H_2SO_4$ blanc, lavé à l'alcool, donne $HgSO_4HgI_2$ jaune.

3°) Action de SO_3 vapeur sur HgI_2.

Cette étude faite en début de chapitre s'est révèlée capitale pour orienter nos recherches concernant l'action de SO_3 vapeur sur Hg_2I_2. En effet elle a permis d'affirmer que l'iodure mercurique est oxydé en partie par SO_3 avec libération d'iode, donc que si SO_3 ne libère pas d'iode de l'iodure mercureux, il ne peut y avoir eu formation de HgI_2 à l'état libre, argument qui nous a conduit à envisager l'existence du "sel double" $HgSO_4\ HgI_2$. Pourtant cette étude malgré l'aide précieuse qu'elle a apportée ne semble pouvoir se résumer par la réaction : $HgI_2 + 2SO_3 \longrightarrow HgSO_4 + I_2 + SO_2$, ceci à cause de la fixation certaine de SO_3 sur le produit réactionnel. Le problème qui se pose est alors le suivant : $HgSO_4$ formé ne se combine-t-il pas avec le HgI_2 qui n'a pas encore été oxydé pour donner le "sel double" $HgSO_4HgI_2$. Les résultats du tableau X semblent confirmer cette hypothèse puisque la quantité de HgI_2 oxydée est voisine de 50%. Aussi avons nous

été amenés à étudier la fixation de SO_3 et à chercher à isoler $HgSO_4\ HgI_2$.

a) fixation de SO_3 en présence de poudre de verre.

TABLEAU XIV

HgI_2 utilisé	Passage SO_3	Passage azote	SO_3 fixé (pesées)	SO_3 théorique correspondant à $HgSO_4HgI_2SO_3$
1,3530 g	2H 30mn à 100°C	15H à 105°C	0,1217 g	0,119 g
2,0585 g	5H 30mn à 140°C	15H à 130°C	0,1784 g	0,1811 g

Il y a fixation d'une molécule de SO_3 par molécule de HgI_2 oxydée.

b) Mise en évidence de $HgSO_4HgI_2$ sur le produit réactionnel.

Nous utilisons le produit blanc obtenu au cours des essais précédents Par lavage avec de faibles quantités d'alcool absolu, on obtient un produit jaune dont le dosage par sublimation donne les résultats suivants :

$HgSO_4$ + poudre de verre : 0,5994 g

HgI_2 : 0,3134 g

0,9128 g pour 0,915 g de produit utilisé

ou après détermination de la poudre de verre :

$HgSO_4$: 0,2085 g

HgI_2 : 0,3134 g

poudre de verre : 0,3909 g

Si le produit était $HgSO_4HgI_2$, la quantité de $HgSO_4$ qui devrait correspondre à 0,3134 g de HgI_2 est de 0,2045 g . Donc le produit jaune obtenu par lavage à l'alcool correspond bien à la formule $HgSO_4HgI_2$. De ces essais il résulte que la réaction de HgI_2 avec SO_3 vapeur est différente de la réaction de Hg_2I_2 puisqu'il y a libération d'iode, mais dans les deux cas on arrive au même composé final, à savoir $HgSO_4HgI_2SO_3$. Le schéma réactionnel pour l'iodure mercurique est le suivant :

$$2\ HgI_2 + 3\ SO_3 \longrightarrow HgSO_4\ HgI_2\ SO_3 + SO_2 + I_2 \qquad (2)$$

Notons que par action de l'acide sulfurique sur l'iodure mercurique, Souville avait réussi également à isoler $HgSO_4\ HgI_2$. En fait la réaction est la suivante :

$$2\ HgI_2 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow HgSO_4HgI_2H_2SO_4 + SO_2 + I_2 + 2\ H_2O \qquad (2')$$

4°) Stabilités de $HgSO_4HgI_2SO_3$ et de $HgSO_4HgI_2$

Lors de l'étude de SO_3 vapeur sur Hg_2I_2 nous avions laissé entrevoir la formation d'un composé d'addition stable jusqu'à 140°C, température à laquelle commençait la libération d'iode. Effectivement nous avons mis en évidence ce composé d'addition, à savoir $HgSO_4HgI_2SO_3$, mais le fait que $HgSO_4HgI_2$ ne commence à se décomposer de façon notable que vers 250°C et, surtout, le fait que nous ayons pu obtenir $HgSO_4HgI_2SO_3$ jusqu'à 250°C à partir de HgI_2 (tableaux X), montrent de façon catégorique que $HgSO_4HgI_2SO_3$ est stable jusqu'aux environs de 250°C. La libération d'iode à partir de Hg_2I_2 ne peut donc pas être expliquée par une décomposition du "sel double" en ses constituants, notamment HgI_2 qui réagirait ensuite suivant le schéma réactionnel :

$$2\ HgI_2 + 3\ SO_3 \longrightarrow HgSO_4\ HgI_2\ SO_3 + SO_2 + I_2 \qquad (2)$$

Il semble, qu'à partir de 140°C, le composé $HgSO_4\ HgI_2\ SO_3$ se fait de plus en plus difficilement par action de SO_3 sur Hg_2I_2 et qu'il apparaisse une réaction parasite :

$$Hg_2I_2 + 2\ SO_3 \longrightarrow HgSO_4 + HgI_2 + SO_2 \qquad (3)$$

alors l'iodure mercurique peut se sublimer et peut réagir complètement suivant le schéma (2). A 235°C la réaction parasite se ferait dans les proportions de 30 à 40%.

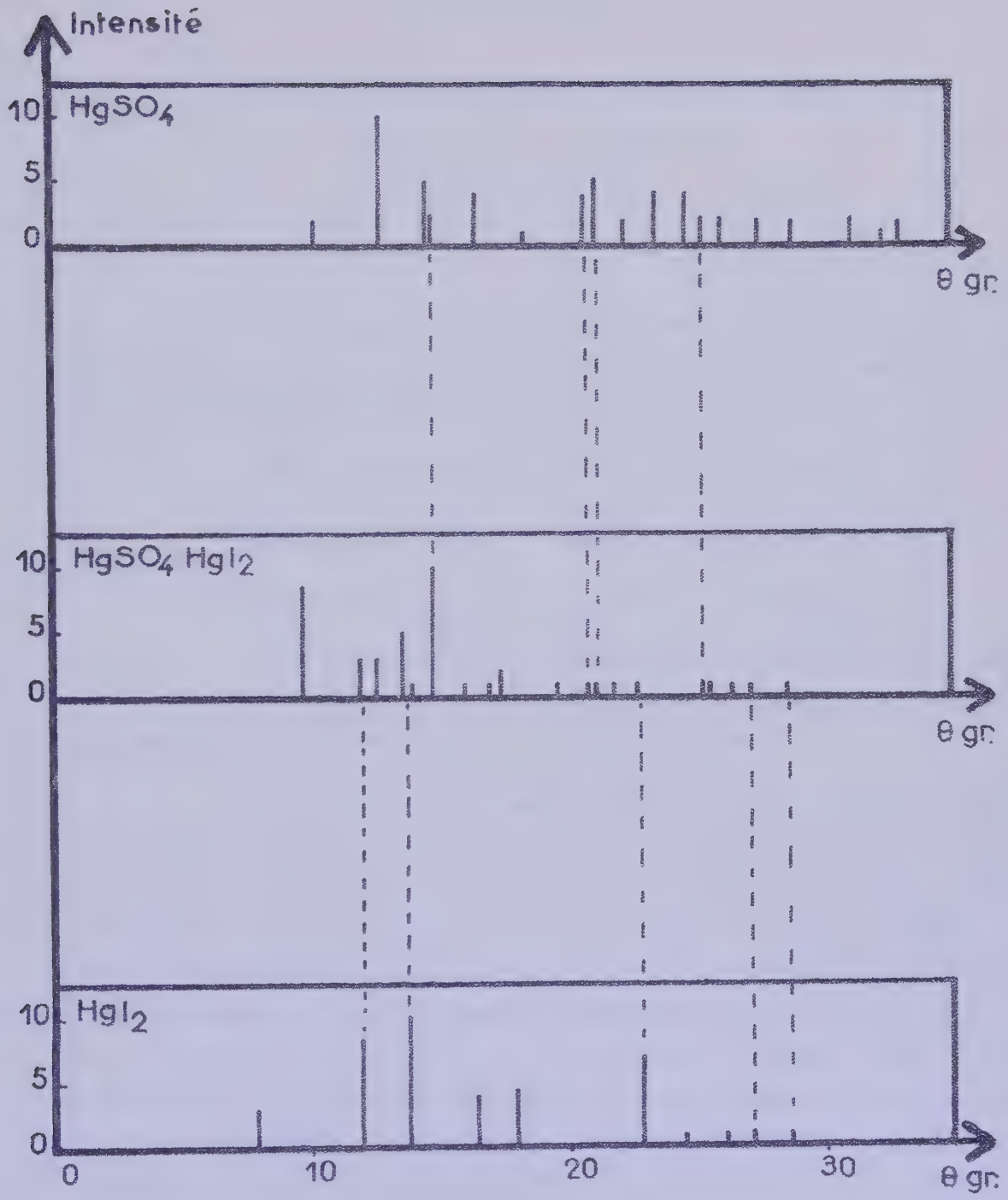
Evidemment il est difficile d'expliquer pourquoi le "sel double" se fait difficilement, à haute température, à partir de Hg_2I_2, alors qu'il se fait très bien à partir de HgI_2, malgré tout les résultats sont très significatifs à cet égard et nous pouvons admettre cette interprétation comme probable.

Enfin pour compléter cette étude, nous avons étudié la fixation de SO_3 sur $HgSO_4HgI_2$ à haute température. Pour cela, on a fait passer du SO_3 à 200°C sur un mélange de "sel double" et de poudre de verre pendant 5 heures, puis un courant d'azote à 100°C pendant 13 heures, environ 60% de $HgSO_4HgI_2$ avait fixé une molécule de SO_3 et il est fort probable qu' on aurait pu atteindre 100% avec un temps de passage de SO_3 supérieur. Il semble donc que $HgSO_4HgI_2$ SO_3 puisse se former tant que $HgSO_4$ HgI_2 est stable.

Etude radiocristallographique

En comparant les clichés de $HgSO_4$, de HgI_2 et de $HgSO_4HgI_2$, représentés schématiquement sur la page suivante, nous constatons qu'indiscutablement le "sel double" $HgSO_4HgI_2$ présente des raies qui lui sont propres. Malheureusement ces raies, dont trois peuvent être qualifiées d'intensité forte, deux d'intensité faible et les autres d'intensité très faible, ne sont pas assez nombreuses pour permettre de déterminer de façon certaine la structure cristalline du composé.

Nous retiendrons donc que l'étude radiocristallographique, bien que forte incomplète, nous apporte un argument décisif en ce qui concerne l'individualité de $HgSO_4HgI_2$.


Intensité
10
5
0
$HgSO_4$
θ gr
10
5
0
$HgSO_4$ HgI_2
θ gr
10
5
0
HgI_2
0
10
20
30
θ gr

CHAPITRE IV

RECHERCHES SUR L'EXISTENCE POSSIBLE DES "SELS DOUBLES"

$HgSO_4\ HgCl_2$ et $HgSO_4\ HgBr_2$

L'action du trioxyde de soufre tant en phase liquide qu'en phase vapeur sur le chlorure et le bromure mercureux se traduit globalement par l'une des deux réactions d'oxydo-réduction suivantes :

$$Hg_2Cl_2 + (2+x)\ SO_3 \longrightarrow (HgSO_4 + HgCl_2 + x\ SO_3) + SO_2 \quad .$$

$$Hg_2Br_2 + (2+x)\ SO_3 \longrightarrow (HgSO_4 + HgBr_2 + x\ SO_3) + SO_2 \quad .$$

Dans ces réactions telles qu'elles sont écrites :

- les constituants entre parenthèses sont relatifs à la phase solide.
- la valeur de **x** qui décroit légèrement lorsque la température s'élève, reste voisine de 1 dans le domaine 80-90° C.

Nous avons d'autre part montré qu'il était difficile d'admettre que cette phase solide était constituée par un simple mélange, en quantités équimoléculaires, du sulfate et de l'halogénure, mélange ayant adsorbé ensuite de l'anhydride sulfurique, puisqu'en effet ni $HgSO_4$, ni $HgCl_2$, ni $HgBr_2$ ne sont susceptibles séparément de fixer SO_3 d'une façon appréciable. Nous avons alors émis l'hypothèse de la formation de composés bien définis ($HgSO_4\ Hg\ x_2\ SO_3$). Il ne s'agissait bien entendu que d'une hypothèse de travail. Mais, l'étude détaillée de l'action de SO_3 sur Hg_2I_2 nous ayant permis de mettre en évidence de façon indiscutable l'existence d'un composé ($HgSO_4\ HgI_2\ SO_3$), il nous a semblé intéressant de reprendre cette hypothèse première et d'essayer de l'étayer.

Rappelons tout d'abord que dans le cas de l'iodure deux faits nous ont permis d'être affirmatifs quant à la formation du composé ($HgSO_4\ HgI_2SO_3$).

- l'existence d'un "sel double" $HgSO_4\ HgI_2$, isolé par Souville , capable de fixer une molécule de SO_3 sans que son iode soit oxydé.

- le fait que l'iodure mercurique au contact de SO_3 libère de l'iode jusqu'à précisément, la formation du composé ($HgSO_4$ HgI_2 SO_3), autrement dit le fait que HgI_2 ne peut exister à l'état libre en présence de SO_3.

Malheureusement si l'iode joue en quelque sorte le rôle d'indicateur quant à la présence de HgI_2, le chlore et le brome ne jouent absolument pas ce rôle vis à vis de $HgCl_2$ et $HgBr_2$, et d'autre part personne à notre connaissance n'a isolé de composés $HgSO_4$ $HgCl_2$, $HgSO_4$ $HgBr_2$, bien au contraire d'après Paic (34), ils n'existent pas. En effet ce dernier n'a pu les obtenir par action de H_2SO_4 sur $HgCl_2$ et $HgBr_2$; d'autre part, argument beaucoup plus valable, des trois courbes qu'il a obtenu en portant :

- en abscisses le pourcentage en $HgSO_4$ des mélanges respectifs suivants :
  $HgSO_4HgI_2$, $HgSO_4$ $HgBr_2$ et $HgSO_4$ $HgCl_2$.
- en ordonnées leurs points de fusion déterminés dans des petits tubes scellés, seule, celle relative au premier mélange présente un accident pour la composition stoechiométrique.

Malgré ces faits peu encourageants, nous avons pensé qu'il était bon de reprendre cette étude. Nous avons donc essayé :

- d'isoler des "corps" de composition stoechiométrique voisine de la formule $HgSO_4$ Hgx_2 .
- de mettre en évidence l'individualité éventuelle de ces "corps" par les deux procédés suivants :

  - Etude de la fixation de SO_3 : il est légitime de penser, par analogie avec ce que nous avons observé dans le cas du "sel double" $HgSO_4$ HgI_2, que, si ces "corps" sont des composés bien définis, nous observerons aussi une fixation de SO_3 correspondant à 1 mole par mole de composé.

  - Etude radiocristallographique de la phase solide obtenue, cette seconde méthode étant bien entendu la seule qui puisse nous apporter une preuve formelle de l'existence de ces composés.

Pour des raisons pratiques, nous n'avons pas adopté le plan classique consistant à étudier d'abord les méthodes d'isolement, puis la fixation de SO_3 et enfin l'étude radiocristallographique. Nous avons préféré étudier immédiatement la fixation de SO_3 et la structure cristalline pour chacun des échantillons

préparés par une méthode différente. Notre plan repose en fait sur la distinction entre ces méthodes. Nous avons envisagé successivement :

1) les méthodes de préparation déjà utilisées dans le cas de $HgSO_4$ HgI_2 .

2) les méthodes de préparation originales.

1°) Méthodes de préparation déjà utilisées dans le cas de $HgSO_4$ HgI_2

a) Action de H_2SO_4 sur Hg_2Cl_2 et Hg_2Br_2

On opère de la même façon qu'avec Hg_2I_2, il se produit un dégagement d'anhydride sulfureux, tandis que la phase solide entre en solution. Au refroidissement il apparaît de beaux cristaux, il s'agit alors de les analyser. Pour cela il est nécessaire d'éliminer le H_2SO_4 en excès par lavage, on a tenté :

- le lavage à l'alcool : la phase solide isolée correspond essentiellement à $HgSO_4$, l'halogénure est passé en solution alcoolique.

- le lavage à l'éther, : résultats identiques. Ces deux tentatives n'excluent cependant pas complètement la présence de "sel double", en effet le chlorure et le bromure mercuriques sont très solubles dans l'alcool et l'éther (60,39g à 22°C de $HgBr_2$, pour 100 g de solution alcoolique saturée) alors que l'iodure mercurique l'est beaucoup moins (4,325g pour 100g d'alcool à 78°C) et malgré tout, nous avons vu, dans ce dernier cas, qu'en prolongeant les lavages à l'alcool on finissait par obtenir également du $HgSO_4$. Aussi, nous inspirant de ces remarques, nous avons été amené à essayer une troisième tentative :

- le lavage à l'alcool saturé de Hgx_2 : les phases solides obtenues au cours de différents essais n'ont jamais la même composition, tantôt on a du $HgSO_4$ en excès, tantôt on a du Hgx_2 en excès. Ceci est dû aux variations de température, cette dernière ayant une influence considérable sur la solubilité de Hgx_2, l'échauffement dû à H_2SO_4 ne facilite donc pas les choses. Pour arriver à des résultats valables, il faudrait opérer dans des conditions précises et faire varier à chaque essai l'une de ces conditions. Ce travail serait très long, aussi nous nous sommes contentés d'étudier la fixation de SO_3 sur un échantillon quelconque obtenu par lavage avec une solution saturée et d'en faire une étude radiocristallographique.

Dosage par sublimation du produit utilisé :

	$HgCl_2$	$HgSO_4$
2,0427 g	⟶ 1,0229 g	1,0192 g
2,1181 g	⟶ 1,0600 g	1,0525 g

$HgCl_2$ est en excès d'environ 5% par rapport à $HgSO_4$.

Fixation de SO_3

Produit utilisé	passage azote	SO_3 fixé	SO_3 fixé rapporté à une mole de $HgSO_4$
2,4493 g	3 H à 90°C	0,2456 g	0,75 mole
1,4448 g	14 H à 90°C	0,1385 g	0,69 mole

Ces résultats sont peu significatifs, la quantité de SO_3 fixée est en défaut stoechiométriquement par rapport à $HgSO_4$ qui est lui-même en défaut par rapport à $HgCl_2$. Pourtant un fait est capital on a une fixation indiscutable de SO_3.

Etude radiocristallographique

Les clichés obtenus sont analogues à ceux obtenus à partir d'un simple mélange de $HgSO_4$ et $HgCl_2$, il n'y a apparition d'aucune structure cristalline nouvelle.

Dans aucun cas nous n'avons eu des résultats intéressants. On pouvait penser alors, analyser la phase liquide résiduelle. En effet, si la phase solide correspond à $HgSO_4$ Hgx_2, on doit retrouver dans la phase liquide $HgSO_4$ et Hgx_2 en quantités stoechiométriques, si la phase solide correspond à un simple mélange de $HgSO_4$ et Hgx_2, on doit retrouver dans la phase liquide $HgSO_4$ et Hgx_2 en quantités non stoechiométriques à la condition bien entendu que les solubilités de $HgSO_4$ et $HgCl_2$ soient distinctes. Malheureusement l'expérience prouve que $HgSO_4$ et $HgCl_2$ sont séparément extrèmement peu solubles dans H_2SO_4. L'essai en question ne saurait donc avoir de sens, puisque, pratiquement il est impensable d'analyser avec précision la composition de la phase liquide et puisque d'autre part aussi, si cette analyse était

possible, puisque les deux solubilités sont très voisines, la composition de la phase solide resterait toujours extrêmement voisine de la composition $HgSO_4\ Hgx_2$, qu'il y ait existence d'un composé défini ou non.

b) Action de H_2SO_4 sur Hgx_2

Contrairement à HgI_2, $HgCl_2$ et $HgBr_2$ ne sont pas attaqués par SO_3 et H_2SO_4, il ne peut donc y avoir formation d'un composé $HgSO_4\ Hgx_2$.

c) Fusion ou broyage au mortier de mélanges stoechiométriques $HgSO_4$ Hgx_2 .

En fait nous avons là deux modes de préparation distincts, mais il était difficile de les envisager séparément, en effet par fusion on obtient au refroidissement des masses cristallines qu'il est nécessaire de broyer pour l'étude aux rayons X, on empiète donc sur l'autre préparation. Aussi avons nous étudié seulement les produits préparés par broyage de mélanges stoechiométriques de $HgSO_4$ et $Hg\ x_2$.

Les clichés de rayons X obtenus correspondent à nouveau au cliché d'un mélange de $HgSO_4$ et Hgx_2 .

Nous n'avons pas étudié la fixation de SO_3 sur ces produits.

En appliquant aux halogénures Hgx_2 les méthodes de préparation utilisées pour $HgSO_4\ HgI_2$, nous n'avons donc pu isoler de composés répondant aux formules $HgSO_4\ Hgx_2$ et présentant une individualité indiscutable. Nous nous sommes alors proposé de rechercher d'autres méthodes de préparation.

2°) Méthodes de préparation originales

Nous avons signalé que Paic avait déjà essayé d'isoler des sels de formule $HgSO_4\ HgCl_2$ et $HgSO_4\ HgBr_2$, et que, ses essais étant négatifs, il avait conclu à la non existence de tels composés. Pourtant Naick et Avasare (35) prétendent avoir isolé un sel correspondant à la formule $SO_4 \begin{matrix} HgCl \\ HgCl \end{matrix}$ en faisant passer du chlore sec sur du tétrabromodimercurisulfate. Ce dernier composé est préparé par agitation d'un mélange de sulfate mercureux et d'une solution alcoolique de brome, la température étant ramenée à celle de la salle.

Quand le brome cesse d'être absorbé, on évapore la solution pour en chasser l'excès. On obtient un liquide sirupeux qui donne un dépot cristallisé blanc qu'on recristallise dans l'alcool. Nous avons donc essayé de préparer ce tétrabromadimercurisulfate, mais sans succès : nous avons obtenu des masses plus ou moins sirupeuses de couleur brunâtre qui par recristallisation donnaient des cristaux de bromure mercurique. Certaines précautions non indiquées par Naick et Avasare doivent, sans doute, être nécessaires pour mener à bien cette préparation.

Signalons également une curieuse propriété du prétendu dichloromercurisulfate : celle d'être stable en milieu aqueux chaud et en milieu alcoolique . Ce fait semble assez étrange, tout au moins si on se réfère aux propriétés du "sel double" $HgSO_4$ HgI_2 qui est immédiatement hydrolysé dans l'eau froide et qui perd une partie de son iodure mercurique en milieu alcoolique

Ce fait nous rend assez sceptique sur la validité des résultats obtenus par Naick et Avasare.

Mais si ces essais ont abouti à des échecs, ils nous ont mis sur la voie d'une nouvelle méthode de préparation : en effet au lieu de faire passer du chlore sur le tétrabromodimercurisulfate, pourquoi n'en ferait on pas passer sur le "sel double" $HgSO_4$ HgI_2, avec l'espoir que le chlore déplace quantitativement l'iode.

Action du chlore sur $HgSO_4$ HgI_2

On envoie un courant de chlore sec sur $HgSO_4HgI_2$ porté à 80-90°C. La réaction est presque instantanée, on obtient un produit blanc légèrement teinté par de l'iode et peut être par du chlorure d'iode. Il est difficile d'éviter ces impuretés : une élévation de température provoquant la sublimation du chlorure, mais elles sont en quantités négligeables comme le montre le dosage par sublimation suivant :

Poids de produit : 0,4070 g $\longrightarrow$ $HgSO_4$: 0,2110 g

$HgCl_2$ et éventuellement HgI_2 : 0,1920 g

0,4030 g

Dosage potentiométrique de $HgCl_2$ + éventuellement HgI_2 :

0,05 cm3 $AgNO_3$ 0,098 N $\longrightarrow$ 0,0011 g HgI_2

14,45 cm3 $AgNO_3$ 0,098 N $\longrightarrow$ 0,1922 $HgCl_2$

A 0,2110 g de $HgSO_4$, il devrait théoriquement correspondre 0,1937g de $HgCl_2$. Le produit correspond à 2% près à la formule $HgSO_4\ HgCl_2$, on peut donc étudier la fixation de SO_3. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XV.

TABLEAU XV

$HgSO_4HgCl_2$ utilisé	Température	Durée de passage de l'azote	SO_3 fixé (pésées)	SO_3 fixé (à partir de $BaSO_4$	SO_3 correspondant à $HgSO_4\ HgCl_2SO_3$
0,8864 g	80°C	8 H	0,1317 g	0,1337 g	0,125 g
0,9105	80°	17 H	0,1281	0,1287	0,1282
0,9114	80°	17H (fort débit)	0,1194	0,1187	0,1283
0,9053	90°	17 H	0,122	0,1272	0,1275
0,9012	110°	17 H	0,0907	0,0938	0,1269

Ces résultats conduisent aux remarques suivantes :

Dans le domaines 80-90°C il y a indiscutablement fixation d'une mole de SO_3 par mole de $HgSO_4\ HgCl_2$.

- Pour des températures inférieures à 80°C la fixation de SO_3 augmente.
- Pour les températures supérieures à 90°C la fixation de SO_3 diminue en même temps qu'apparait la sublimation de $HgCl_2$.

Nous retrouvons les mêmes observations que celles faites à propos de la fixation de SO_3 sur le produit réactionnel obtenu à partir de Hg_2Cl_2. La discussion faite à cet égard est encore valable ici, nous n'y reviendrons pas.

L'étude radiocristallographique, par contre, est extrêmement décevante puisqu'elle donne à nouveau le cliché d'un mélange de $HgSO_4$ et $HgCl_2$. Avant de tirer les conclusions qui s'imposent, il était préférable de faire une étude similaire avec le brome.

Action du brome sur $HgSO_4\ HgI_2$

Comme il fallait s'y attendre, cette action est beaucoup plus difficile qu'avec le chlore. Pour augmenter le rendement de la réaction, on effectue celle-ci en plusieurs fois, en broyant au mortier le produit après chaque passage de brome.

Dosage par sublimation :

Poids de produit : 0,4996 g	$HgSO_4$	: 0,2180 g
	$HgBr_2$ et éventuellement HgI_2	: 0,2802 g
		0,4982 g

A 0,2180 g de $HgSO_4$, il devrait théoriquement correspondre 0,2650g de $HgBr_2$, on a donc un poids trop fort qui ne saurait être expliqué par la seule présence de HgI_2, comme le montre le dosage potentiométrique des 0,2802g de produit sublimé :

1 cm3 $AgNO_3$ 0,098 N ⟶ 0,0223 g HgI_2

15,2 cm3 $AgNO_3$ 0,098N ⟶ 0,2682 g $HgBr_2$

0,2905 g

Ici encore les impuretés doivent provenir des halogénes, mais cette fois ci elles ne sont plus en quantités négligeables.Cependant notre étude n'en sera pas génée puisqu'à des températures supérieures à 70°C, l'expérience nous a montré que SO_3 déplaçait les halogènes, qu'ils soient adsorbés ou qu'ils se combinent entre eux. On se contentera, évidemment, de déduire le SO_3 fixé à partir du sulfate total, d'où les résultats rassemblés dans le tableau XVI

TABLEAU XVI

$HgSO_4$ $HgBr_2$ utilisé	Température	Durée de passage de l'azote	SO_3 fixé (déduit de $BaSO_4$)	SO_3 correspondant à $HgSO_4SO_3$
1,0109 g	75°C	8 H 30'	0,1480 g	0,1188 g
1,0142	95°	15 H	0,1248	0,1192
1,0194	110°	15 H	0,1316	0,1200

Ces résultats se rapprochent assez de ceux obtenus à partir de Hg_2Br_2: à 75-80°C le SO_3 adsorbé semble partir assez difficilement, à 90°C on se rapproche d'une molécule de SO_3 fixée et ceci pour un domaine de température plus étendu qu'avec le chlorure, la sublimation du bromure n'intervenant d'une façon notable qu'après 110°C.

Quant à l'étude radiocristallographique, elle donne des clichés possèdant les raies de $HgSO_4$ et $HgBr_2$, et aucune raie nouvelle.

De ces différentes recherches sur l'existence possible des "sels doubles" $HgSO_4\ HgCl_2$, $HgSO_4\ HgBr_2$, nous retiendrons :

- qu'il est impossible d'isoler de tels composés par les méthodes classiques de préparation de $HgSO_4\ HgI_2$.
- qu'il est possible d'isoler des phases solides répondant aux formules $HgSO_4\ HgCl_2$, $HgSO_4\ HgBr_2$, par les actions respectives du chlore et du brome sur $HgSO_4\ HgI_2$, mais qu'il est difficile de se prononcer quand à leur individualité. Nous indiquerons successivement les arguments favorables puis défavorables à cet état de chose.

a) Arguments favorables.

Comme le "sel double" $HgSO_4HgI_2$, les produits isolés fixent du SO_3 contrairement à leurs constituants. Cette fixation, dans un domaine de température assez limité (de 80 à 90°C pour le chlorure; de 80 à 110°C pour le bromure), correspond sensiblement à une mole de SO_3 par mole de $HgSO_4Hgx_2$. Le fait que la quantité de SO_3 fixée augmente si la température est inférieure à 80°C et diminue si la température est supérieure à 90°C pour le chlorure et 110°C pour le bromure, ne saurait être considéré comme un argument défavorable, nous avons en effet indiqué que les valeurs par excès à basse température pouvaient être justifiées par une adsorption supplémentaire et les valeurs par défaut à haute température par une décomposition partielle du "sel double". Enfin les produits réactionnels obtenus à partir de $Hg_2\ x_2$ fixent du SO_3 tout comme $HgSO_4\ HgI_2$ obtenu à partir de Hg_2I_2.

b) Arguments défavorables.

L'argument essentiel est certainement l'absence de raies de diffraction caractéristiques. Comme nous l'avons déjà dit, les prétendus "sels doubles" présentent un cliché de diffraction résultant de la superposition des raies du sulfate et des raies de l'halogénure, alors que dans le cas du "sel double" $HgSO_4\ HgI_2$, on observe, en plus des raies de $HgSO_4$ et de HgI_2, des raies nouvelles indiquant l'apparition d'une nouvelle structure. Ceci ne prouve pas de façon formelle que $HgSO_4\ Hgx_2$ n'existe pas, mais oblige, si l'on admet l'existence d'un tel corps, d'admettre aussi qu'il n'a pas de structure cristalline bien définie et que son état est voisin de l'état vitreux, ce qui est tout de même assez surprenant. Un second argument défavorable résulte des modalités de la sublimation de $HgSO_4\ Hgx_2$. En effet alors que $HgSO_4HgI_2$ est stable jusqu'à 200°C, pendant

que HgI_2 se sublime abondamment, bien avant cette température, nous avons observé que dans le cas de $HgSO_4$ Hgx_2 la température de dissociation commançante coïncidait pratiquement avec le début de la sublimation de l'halogènure. Enfin si l'on examine le comportement de ces phases solides en présence de divers solvants : eau, éther, alcool, on constate que ces phases sont immédiatement dissociées en leurs constituants, alors que dans le cas de $HgSO_4$ HgI_2 on observait une stabilité relative tout au moins en milieu étheré ou alcoolique.

L'examen de ces divers arguments montre qu'il est impossible dans l'état actuel de nos recherches d'affirmer ou d'infirmer de façon catégorique l'existence de "sels doubles" du type $HgSO_4$ HgX_2.

Nous sommes alors conduit aux conclusions suivantes :

1°) Lorsqu'on fait agir SO_3 sur les halogénures Hg_2 x_2, il se forme toujours une phase solide dont la composition est voisine de $HgSO_4$ Hgx_2 SO_3. Cette même phase solide est obtenue également à partir de corps de composition stoechiométrique $HgSO_4$ Hgx_2, préparés par action x_2 sur $HgSO_4$ HgI_2.

2) Puisque SO_3 ne se fixe séparément ni sur $HgSO_4$ ni sur Hgx_2, alors qu'il se fixe sur "$HgSO_4$ Hgx_2", il faut bien admettre que le support solide a subi une modification et n'est pas seulement un mélange tel qu'on pourrait l'obtenir à partir des produits commerciaux. Cette modification est peut être une modification physique : il est possible que la surface spécifique des corps obtenus par oxydation de Hg_2x_2, ou par action de X_2 sur $HgSO_4$ HgI_2 soit beaucoup plus grande que la surface spécifique de $HgSO_4$ et de Hgx_2 commerciaux, ce qui expliquerait une augmentation considérable de la fixation de SO_3. Il est possible aussi qu'il s'agisse réellement d'une phase nouvelle. Encore une fois nous ne pouvons trancher Il serait certainement intéressant d'étudier systématiquement les surfaces spécifiques des divers échantillons. Nous n'avons pas eu la possibilité de le faire.

CHAPITRE V

ETUDE DE "SELS DOUBLES" ou COMPLEXES DERIVANT de HgI_2

Le comportement assez extraordinaire de l'iode contenu dans le "sel double" $HgSO_4\ HgI_2$, en présence de SO_3, est certainement le fait le plus intèressant de l'étude que nous venons d'exposer.

Rappelons que dans $HgSO_4\ HgI_2$ les ions iodures ne sont pas oxydés par SO_3 même à 250°C alors qu'ils le sont sans difficulté dans HgI_2. Il nous a semblé intéressant de savoir si cette propriété était spécifique de $HgSO_4\ HgI_2$ ou si elle se retrouvait également dans d'autres "sels doubles". Nous avons donc été amené à préparer divers "sels doubles" plus ou moins voisins de $HgSO_4HgI_2$ et à étudier leur comportement vis à vis de SO_3.

Notre choix s'est fixé sur :

- Deux "sels doubles :

$Hg(NO_3)_2HgI_2$ qui ressemble étroitement à $HgSO_4HgI_2$ puisqu'on se contente de remplacer le sel mercurique de l'acide fort H_2SO_4 par le sel mercurique de l'acide fort HNO_3 .

$AgNO_3HgI_2$ et $(2\ AgNO_3)\ HgI_2$ qui s'en différencient déjà plus puisqu'on remplace le sel mercurique de l'acide fort H_2SO_4 par le sel d'argent de l'acide fort HNO_3

Bien entendu dans ces deux cas nous avions l'espoir, à priori, que l'iode se comporte comme dans $HgSO_4HgI_2$.

- Enfin il nous a semblé intéressant d'envisager l'étude des halogénures mixtes, HgICl et HgIBr. avec, dans ce cas, l'espoir que l'iode se comporterait comme dans le cas de HgI_2. Malheureusement nous n'avons pas réussi à préparer ces halogénures mixtes mais seulement des solutions solides.

Notre travail comportera donc 4 parties distinctes :

1) Etude de $Hg(NO_3)_2HgI_2$.
2) Etude de $AgNO_3\ HgI_2$ et $(2\ AgNO_3)HgI_2$.
3) Essais de préparation de HgICl et HgIBr.
4) Etude des solutions solides HgI_2HgBr_2, HgI_2HgCl_2.

1°) Etude de $Hg(NO_3)_2HgI_2$

A) Préparation et dosage

$Hg(NO_3)_2HgI_2$ peut être préparé par action de l'acide nitrique sur HgI_2, mais dans des conditions bien particulières comme le montre l'étude de Kraut (36) qui peut se résumer ainsi :

- $H NO_3$ fumant de densité 1,5 transforme HgI_2 en iodate mercurique insoluble, blanc et pulvérulent.
- $H NO_3$ de densité 1,4 réagit de la même façon, avec cependant formation d'une petite quantité de nitrate mercurique.
- $H NO_3$ de densité 1,3 : si on fait bouillir 1g d'iodure mercurique avec 75 cm3 de $H NO_3$ de densité 1,3 jusqu'à ce que tout soit dissous, alors dans la solution foncée, couleur d'iode, cristallise au refroidissement des aiguilles blanches et nacrées, formées d'iodure et de nitrate mercuriques en quantités équimoléculaires. Elles sont décomposées par l'eau en donnant de l'iodure mercurique.
- $H NO_3$ de densité 1,2 : il faut porter la solution à ébullition jusqu'à ce qu'elle devienne incolore pour obtenir les mêmes cristaux que précédemment.

Nous avons donc utilisé de l'acide nitrique de densité 1,3 et comme appareillage un ballon à rodage de 100 cm3 surmonté d'un réfrigérant à reflux. L'expérience montre que l'ébullition doit être conduite très doucement afin d'éviter la formation d'iodate. Au refroidissement, il cristallise effectivement de fines pellicules nacrées, on isole ces dernières sur verre fritté et élimine l'acide nitrique par distillation sous vide. Cette opération terminée, on peut alors vérifier si le produit ne contient pas d'iodate, on ajoute pour cela un peu d'acide sulfurique dilué et d'iodure de potassium, la formation ou la non formation d'iode nous renseigne sur la présence ou l'absence d'iodate. Enfin notons qu'on a jamais pu avoir de produit à partir de $H NO_3$ de densité 1,3 préparé avec de l'acide nitrique non fumant, dans ce cas là on obtient de petites pellicules rougeâtres. Ce phénomène se produit également à partir de HNO_3 préparé avec de l'acide nitrique fumant dont on a chassé les vapeurs nitreuses par un courant d'azote. Il semble donc que les vapeurs nitreuses jouent un rôle important dans la formation de $Hg(NO_3)_2 HgI_2$

Kraut utilisait la méthode de dosage suivante :

- dissolution du produit dans KI et précipitation de HgS dans la solution.
- détermination de l'iode par la méthode de Volhard sur une solution obtenue après déplacement du mercure par le magnésium.

Cette méthode d'analyse, assez longue, n'est sans doute pas très précise en ce qui concerne la détermination de HgS, c'est pourquoi nous en avons recherché une autre.

a) Essai de dosage par sublimation

Il était tentant d'appliquer la méthode de séparation par sublimation qui donne de très bons résultats avec $HgSO_4HgI_2$, et ceci d'autant plus qu'on pouvait espérer aussi isoler $Hg(NO_3)_2$ anhydre, corps qui, jusqu'à présent, n'a pu être préparé que par fusion sous forme de plaques.

Malheureusement, pour avoir une sublimation complète de l'iodure mercurique, il faut atteindre 300°C, température à laquelle le nitrate est décomposé en oxyde mercurique et vapeurs nitreuses, ces dernières, de plus, oxydent un peu d'iodure en iodate. La méthode de dosage par sublimation est donc inutilisable ici.

b) Essai de dissolution de $Hg(NO_3)_2$ dans une solution nitrique

La méthode est peu précise. En effet si l'iodure mercurique est pratiquement insoluble dans l'eau et l'acide nitrique, il n'en est plus de même en présence de nitrate, le poids de HgI_2 trouvé est donc par défaut. D'autre part dans la solution le dosage du mercure par NH_4SCN est gêné par la petite quantité d'halogénure dissous.

c) Après ces essais négatifs nous sommes revenus à une méthode se rapprochant de celle employée par Kraut, à savoir la méthode de François que nous avons déjà utilisé, tout au moins partiellement, pour déterminer l'iode de HgI_2 (se rapporter à l'étude de l'action de SO_3 sur HgI_2). On procède donc de la même façon pour déterminer l'iode de $Hg(NO_3)_2$ HgI_2 et sur le résidu on dose le mercure total, pour cela on ajoute à du zinc amalgamé 25 cm3 HCl N et laisse reposer une nuit, le zinc entre en solution, on peut faciliter cette action à l'aide d'une tige en fer plongeant dans le liquide. Le mercure est rassemblé en une seule goutte,

lavé à l'eau, séché sur papier filtre puis dans un dessicateur à acide sulfurique et il est ensuite pesé.

Essai à blanc

$0,1718$ g HgI_2 ⟶ $0,0757$ g Hg
$0,4628$ g $HgNO_3H_2O$ ⟶ $0,3306$ g Hg

$0,4063$ g Hg

Dosage de l'iodure par la méthode de Volhard ⟶ $0,1714$ g HgI_2
Dosage du mercure total par gravimétrie ⟶ $0,4036$ g Hg

Cette méthode analytique donne d'excellents résultats, on peut l'appliquer au prétendu "sel double" $Hg(NO_3)_2\ HgI_2$.

(1) $0,3455$ g $Hg(NO_3)_2\ HgI_2$ ⟶ $0,2015$ g HgI_2
$0,1778$ g Hg

Dosage de l'iodure : $0,1982$ g HgI_2
Dosage du mercure : $0,1765$ g Hg

(2) $0,3568$ g $Hg(NO_3)_2\ HgI_2$ ⟶ $0,2081$ g HgI_2
$0,1836$ g Hg

Dosage de l'iodure : $0,2077$ g HgI_2
Dosage du mercure : $0,1788$ g Hg

Le produit isolé d'après le mode opératoire de Kraut semble donc bien correspondre à la formule $Hg(NO_3)_2\ HgI_2$, il était toutefois préférable d'en faire un bilan quantitatif complet en dosant le nitrate.

d) Dosage des ions nitrates

Après des essais infructueux d'adsorption des vapeurs nitreuses :

- dans de la soude $\frac{N}{10}$
- dans de l'acide sulfurique concentré qui absorbe NO_2, puis dans un mélange d'acides sulfurique et nitrique concentrés qui absorbe NO.

nous avons eu recours à la méthode Dumas de dosage de l'azote. A cet effet on a réalisé le montage schématisé figure IX.

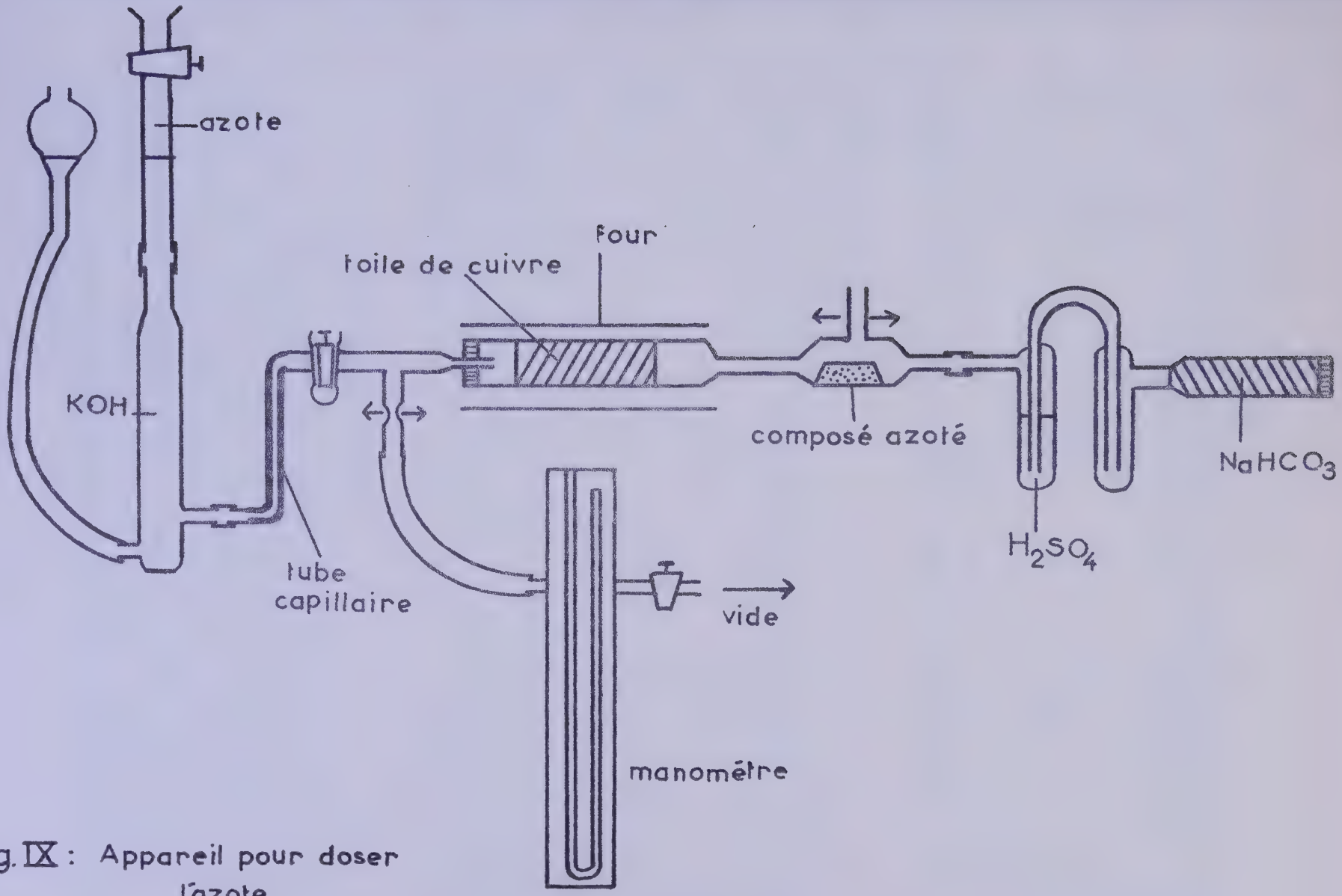


Fig. IX : Appareil pour doser l'azote

Essais à blanc avec du $HgNO_3H_2O$

Poids de $HgNO_3H_2O$	Volume d'azote théorique (1)	Volume d'azote recueilli (2)	$\frac{(2)}{(1)}$
0,2092 g	8,34 cm3	8,23 cm3	98,68 %
0,2117	8,44	8,28	98,10
0,2150	$8,58_8$	$8,47_8$	98,73

d'où le pourcentage moyen en $HgNO_3H_2O$: 98,5%. Le nitrate utilisé étant de pureté garantie, on pourra majorer le volume d'azote recueilli de 1%.

Essais avec $Hg(NO_3)_2HgI_2$

$Hg(NO_3)_2$ HgI_2 utilisé	Volume d'azote théorique (1)	Volume d'azote recueilli (2)	$\frac{(2)}{(1)}$
0,2870 g	8,25 cm3	8,09 cm3	98,06 %
0,2958	8,51	8,40	98,7

Ce dosage, après ceux de l'iodure et du mercure total, apporte une preuve indiscutable quant à la formule du corps isolé par Kraut. Cependant on ne peut commencer l'étude proprement dite, à savoir l'action de SO_3 sur ce composé, sans avoir étudié auparavant le comportement du nitrate mercurique, ce sera donc le but du paragraphe suivant :

B) Action de SO_3 sur $Hg(NO_3)_2$

$Hg(NO_3)_2$, comme nous l'avons déjà signalé, est un produit fort hygroscopique qui n'a pu être préparé à l'état anhydre que par fusion, sous forme de plaques. Aussi malgré un broyage très rapide dans une atmosphère chaude, on ne peut éviter une légère hydratation, il était donc nécessaire, le nitrate étant introduit dans le tube laboratoire, de porter le four à 100°C et de faire passer un courant d'azote durant quelques heures. Mais si on enlève ainsi toute trace d'hymidité, on décompose légèrement le produit, ces essais ne pourront donc avoir qu'un but qualitatif.

Lors de la condensation de l'anhydride sulfurique, il ne se passe rien d'apparent, par contre lorsqu'on porte le four à 60°C pour évacuer l'excès de SO_3, il se produit des soubressauts et simultanément, des fumées blanches. La phase solide obtenue se présente sous forme d'une masse blanchâtre assez volumineuse en présence d'eau, elle entre rapidement en solution tandis qu'on perçoit l'odeur caractéristique du bioxyde d'azote. Si on ajoute de l'iodure de potassium, il se produit un léger bouillonnement tandis qu'apparaît la couleur caractéristique de l'iode.

Ces observations suggèrent la présence de nitrite dans la solution. En effet s'il en est ainsi :

- l'odeur caractéristique de NO_2 s'explique par la décomposition du nitrite en milieu acide.
- la formation d'iode s'explique aisément par la réaction suivante entre le nitrite et l'iodure de potassium : $NO_2^- + I^- + 2H^+ \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2} I_2 + NO$ réaction qui a lieu pour un pH < 5.

On a recherché systématiquement la présence de nitrite en solution par emploi du réactif de Griess : on observe effectivement la teinte rose caractéristique. Il nous semble donc indiscutable que la solution renferme des ions nitrites. L'origine de ce nitrite reste par contre fort difficile à expliquer : on ne peut concevoir qu'il s'agisse d'une décomposition de nitrate au cours de l'hydrolyse acide puisque les nitrates sont très stables même dans ces conditions, il faut donc admettre que le nitrite préexiste dans la phase solide et se soit donc fait au cours de l'action de SO_3 sur $Hg(NO_3)_2$. Deux hypothèses sont alors possibles :

- ou bien SO_3 a réduit partiellement le nitrate en nitrite, ce qui semble absolument inconcevable.

- ou bien au cours de la réaction entre nitrate et SO_3, il se produit des surchauffes locales, les nitrites provenant alors d'une décomposition thermique du nitrate de départ. C'est l'hypothèse la plus raisonnable, mais elle entraîne la conséquence suivante : que le nitrite formé au cours de la décomposition thermique ne soit pas oxydé par SO_3. Or cette conséquence parait très acceptable puisque la littérature chimique signale l'existence de composés d'addition entre les nitrites et SO_3, à savoir $NaNO_2(SO_3)_3$ isolé par Traube (37) et $K NO_2(SO_3)$ isolé par Schultz Sellack (38).

C) Action de SO_3 vapeur sur $Hg(NO_3)_2HgI_2$

Les difficultés rencontrées déjà lors de l'étude de l'action de SO_3 sur $Hg(NO_3)_2$ rendaient illusoire l'espoir de pouvoir faire une étude quantitative précise. Nous nous sommes seulement proposés de savoir si le comportement de l'iode dans $Hg(NO_3)_2HgI_2$ était identique ou non au comportement de l'iode dans $HgSO_4HgI_2$. Accessoirement nous avons été nécessairement amené à étudier si le comportement de $Hg(NO_3)_2$ dans le sel double était identique ou non au comportement du sel simple.

Pour des raisons analogues à celles exposées à propos de Hg_2I_2, on a effectué les essais à 70°C. Dès l'arrivée des premières traces d'anhydride sulfurique le produit bleuit, puis prend, au bout d'un temps relativement court, une teinte noire Le produit additionné d'eau libère de l'iodure mercurique, tandis qu'aucune trace d'iode n'est décelable même à l'emploi d'amidon. L'hydrolyse est du reste assez violente, ce qui laisse prévoir une fixation importante de SO_3, et elle s'accompagne d'un dégagement de vapeurs nitreuses. Si on ajoute de l'iodure de potassium à la solution, de l'iode est libéré et l'on perçoit à nouveau l'odeur du bioxyde d'azote. Tout laisse prévoir que le nitrate mercurique réagit dans $Hg(NO_3)_2\ HgI_2$ de la même façon qu'à l'état libre. Toutefois l'iode formé lors de l'addition d'iodure pourrait avoir une autre origine. En effet en étudiant la sublimation de $Hg(NO_3)_2HgI_2$ nous avons observé que les vapeurs nitreuses oxydaient HgI_2. Il n'est pas impossible que dans les conditions de l'expérience il se forme un iodate qui en présence d'iodure conduirait aussi à une libération d'iode.

Pour éliminer cette possibilité, nous avons utilisé la propriété des ions nitrites d'être facilement détruit par ébullition en milieu acide. Pour cela on a prélevé deux prises égales de la solution, on a fait bouillir l'une d'entre elles une demi heure et ensuite on a ajouté aux deux prises un peu d'iodure : la prise non bouillie a nécessité quelques cm3 de thiosulfate $\frac{N}{10}$ pour réduire l'iode, la prise bouillie n'en a nécessité que quelques gouttes. On peut donc admettre que l'iode formé vient entièrement du nitrite, tout au moins aux températures utilisées.

Après ces essais qualitatifs, il était logique d'entreprendre l'étude quantitative, mais, pour des raisons que nous avons exposé au début de ce paragraphe, cette dernière est pratiquement irréalisable, aussi nous nous sommes contenté de faire quelques essais à des températures différentes en dosant l'iode formé (dosage par excès) et la quantité de SO_3 fixée. Ces essais nous permettront ainsi, de voir :

- jusqu'à quelle température l'iodure est "protégé " de l'action de SO_3 ;
- d'avoir un ordre de grandeur de la quantité de SO_3 fixée.

TABLEAU XVII

$Hg(NO_3)_2HgI_2$ utilisé	Température °C	I_2 $\frac{N}{10}$ dosé par $Na_2S_2O_3$	SO_3 fixé déduit de $BaSO_4$
0,3505 g	70°	0 cm3	0,280 g
0,3492	100°	0,20	0,187
0,3498	100°	0,80	0,192
0,3519	120°	2,20	0,1917
0,3498	130°	5,18	0,172

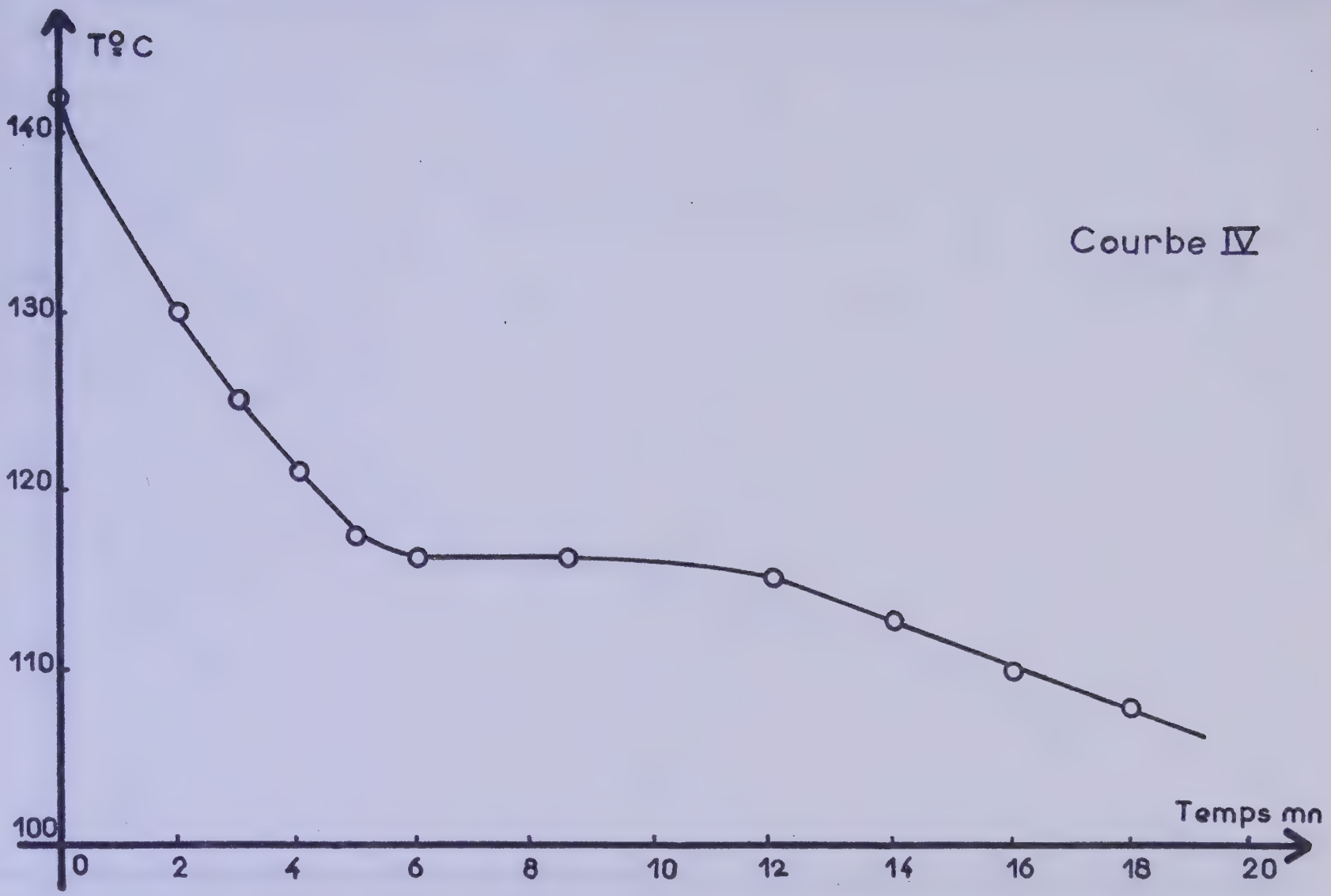
Compte tenu de ces résultats, notre conclusion sera la suivante : HgI_2 est protégé de l'action de SO_3 vapeur dans $Hg(NO_3)_2HgI_2$ jusqu'à 100°C, et ceci malgré une évolution du nitrate mercurique qui est partiellement transformé en nitrite par un mécanisme qu'on n'a pas cherché à élucider. Le produit réactionnel comporte du SO_3 en grande quantité, il est de couleur brun noir.

Lorsque la température s'élève au-dessus de 100°C de l'iode est libéré, quand au produit réactionnel il est alors très complexe par suite de la formation de $HgSO_4HgI_2$ et de la formation de $Hg(IO_3)_2$.

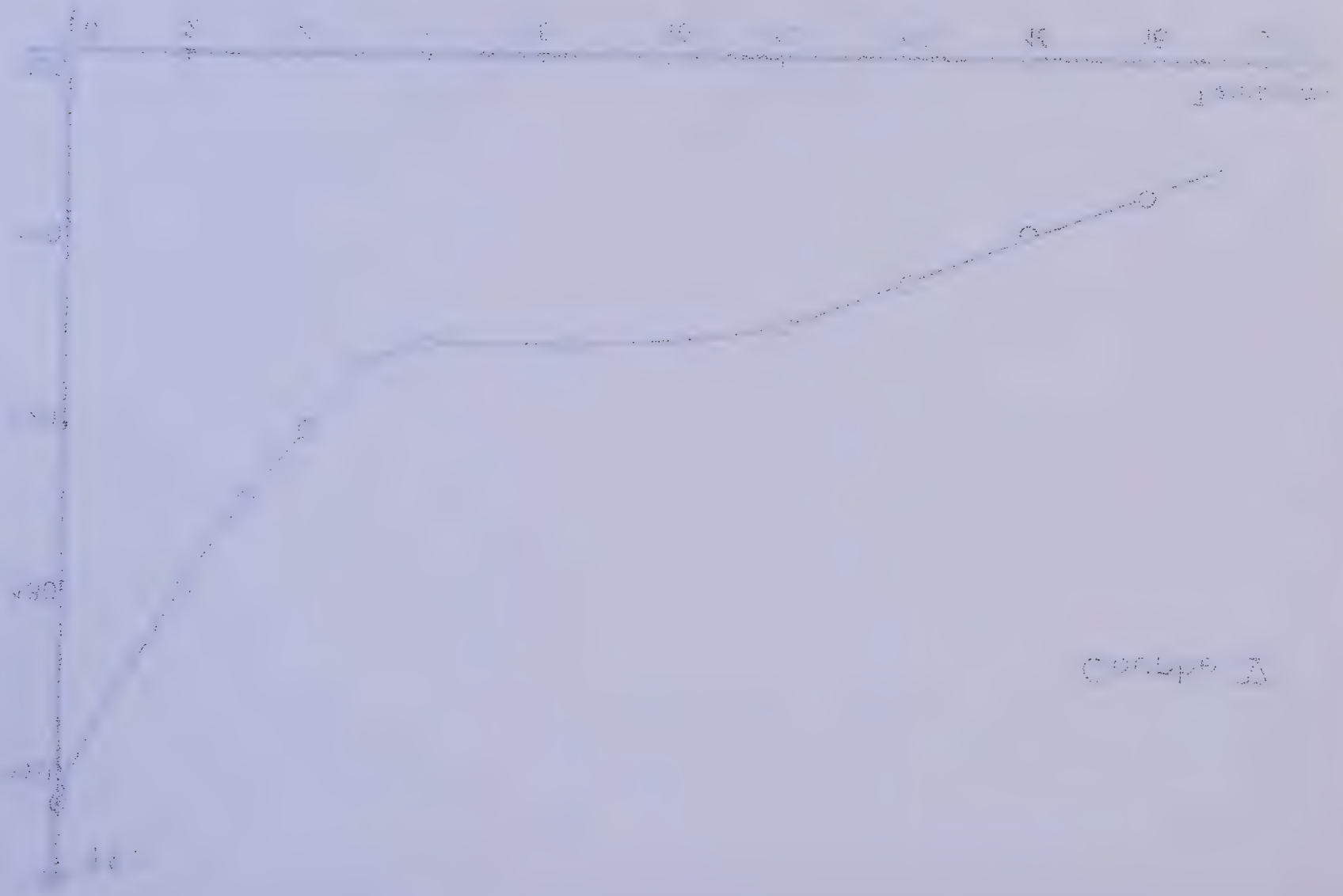
2°) Etude de $AgNO_3$ HgI_2 et de $(2\ AgNO_3)HgI_2$

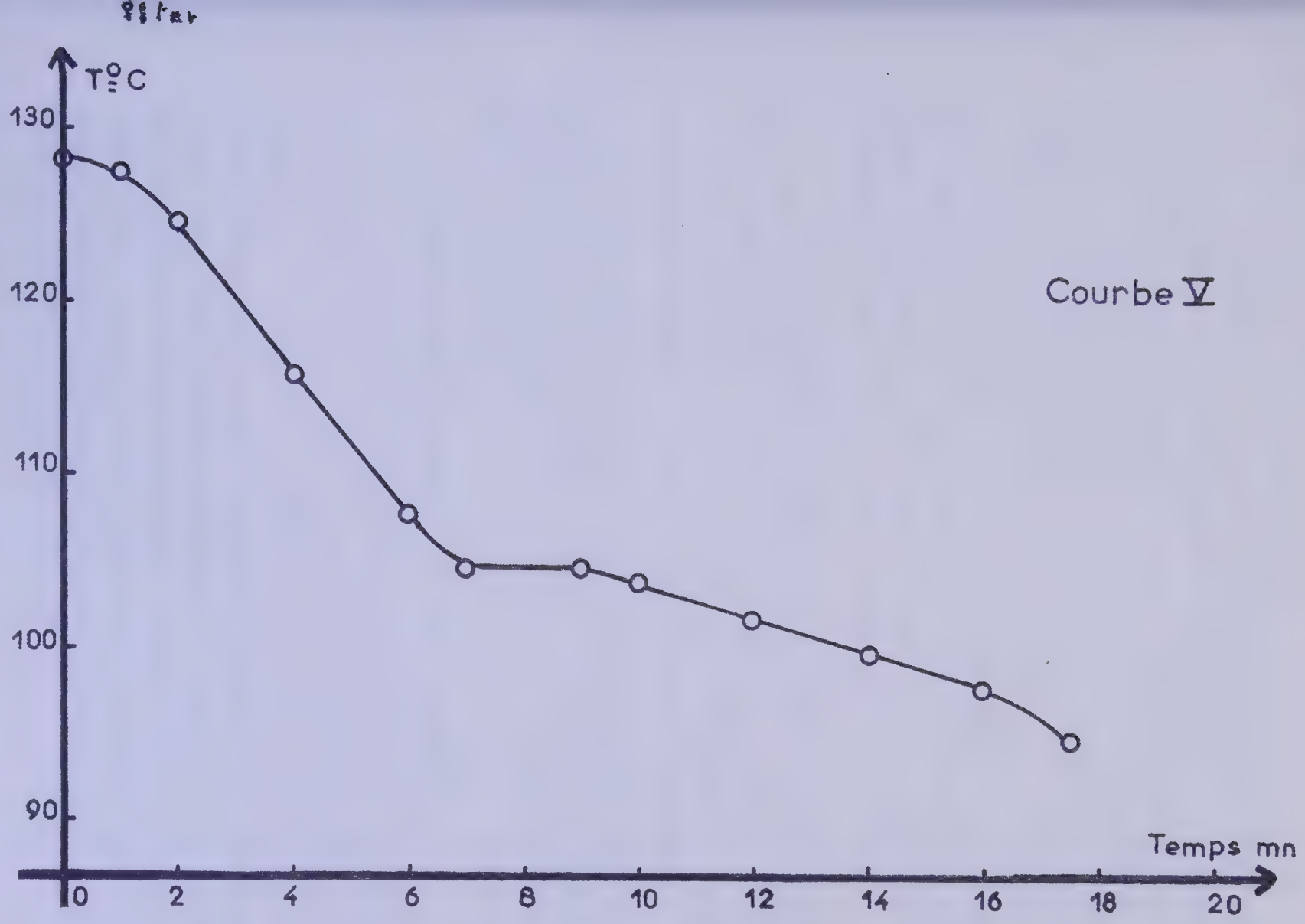
A) Préparation et dosage

Pour préparer ces composés il suffit de fondre les deux sels $Ag\ NO_3$ et HgI_2 dans des proportions correspondant aux formules et de les laisser recristalliser. On broie ensuite au mortier les masses cristallines obtenues. Il est bien évident qu'on ne dose pas ces produits puisqu'on connaît leur composition, par contre rien ne nous prouve que ce sont des composés définis, nous avons alors étudié leur comportement au cours du refroidissement. On obtient les courbes IV et V, elles présentent chacune un palier, la première aux environs de 120°C, la seconde aux environs de 105°C. Ces paliers ne nous permettent pas d'affirmer que nous avons des composés définis et non des entectiques, nous l'avons cependant admis après nous être reporté aux travaux de Bergman (39) et avons commencé l'étude de l'action de SO_3 sur ces composés après avoir fait une étude préalable de $AgNO_3$.

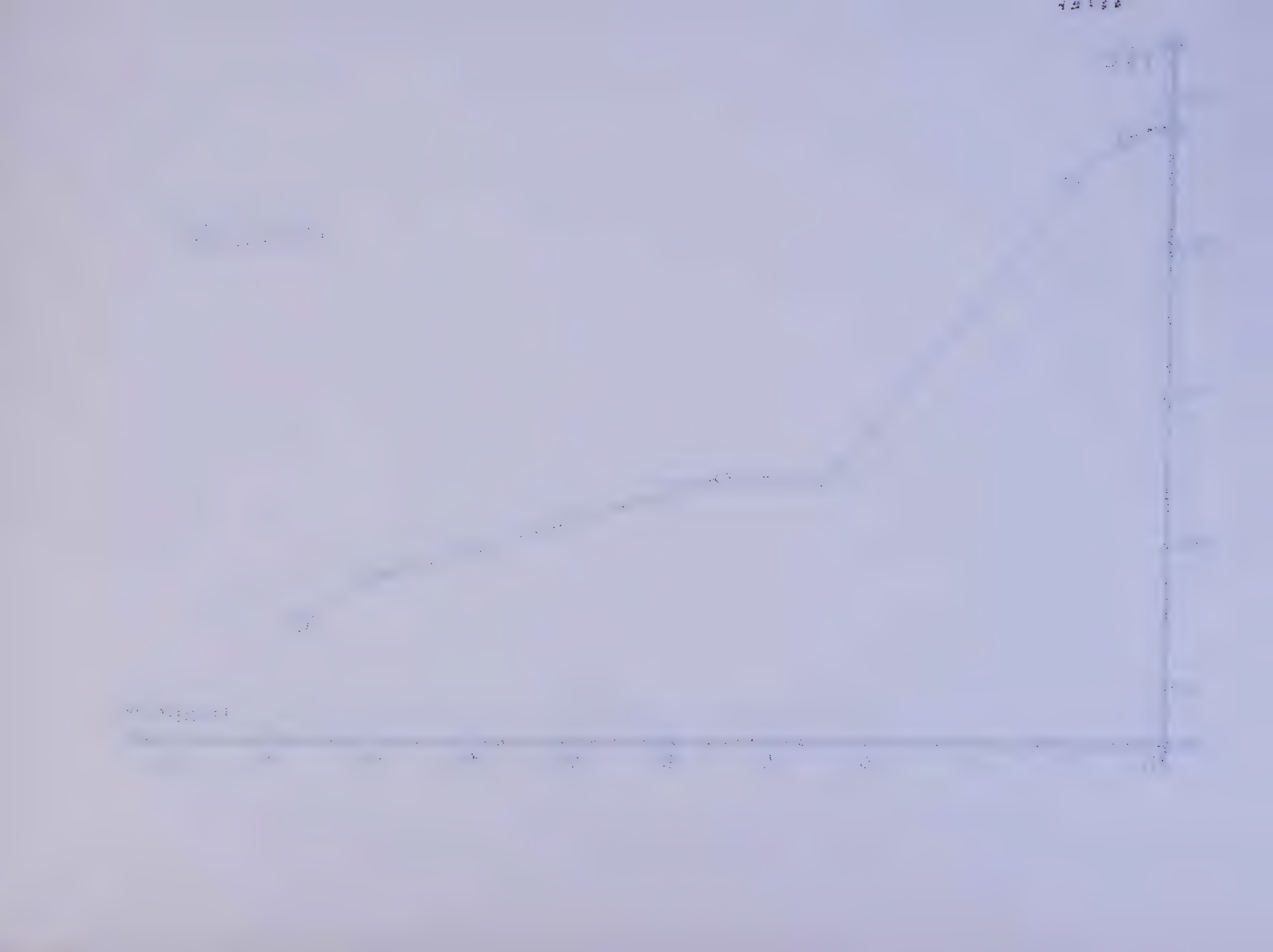


Courbe IV





Courbe V



B) Action de SO_3 sur $AgNO_3$

SO_3 liquide ou vapeur donne avec $AgNO_3$ une masse blanche dans laquelle on peut mettre en évidence une fixation de SO_3 importante et la présence de nitrite. Cette action est donc à rapprocher de celle obtenue avec $Hg(NO_3)_2$, mais contrairement à ce dernier, rien à priori n'empêche de faire une étude quantitative. Pourtant le problème est encore très complexe, car doser un nitrite en présence de nitrate et d'anhydride sulfurique n'est pas chose facile. Les méthodes de dosage d'un mélange nitrite nitrate certes ne manquent pas, mais la difficulté provient ici de la présence de SO_3 ; en effet on ne peut hydrolyser le produit réactionnel sans passer par un milieu acide fort qui provoque une décomposition partielle du nitrite, les dosages en milieu aqueux au moyen d'oxydant, seront donc mauvais. Les méthodes par voie aqueuse n'étant pas appliquables, il restait :

- soit les méthodes de dosage à l'état gazeux, c'est-à-dire la réduction du nitrite à l'état de NO et la mesure de ce dernier à l'aide d'un nitromètre de Lunge légèrement modifié pour permettre d'introduire le produit à l'état solide.
- soit l'élimination du SO_3 par un solvant approprié, élimination qui permettait ensuite de doser les ions NO_2^- par les méthodes classiques.

Nous n'avons pas entrepris cette étude qui s'avérait longue et délicate, d'autre part elle ne se rattachait que fort indirectement à nos recherches, elle aurait plutôt sa place dans des travaux traitant de l'action de SO_3 sur les nitrites et les nitrates.

C) Action de SO_3 sur $AgNO_3HgI_2$ et sur $(2\ AgNO_3)HgI_2$

Tout comme dans $Hg(NO_3)_2HgI_2$ les ions nitrates sont en partie décomposés en ions nitrites, par l'action de SO_3, dans les composés $AgNO_3HgI_2$ et $(2AgNO_3)HgI_2$ aussi ayant renoncé à l'étude de $AgNO_3$, on ne pouvait envisager une étude quantitative, nous nous sommes donc contenté de faire quelques essais qualitatifs. Ceux-ci nous permettent d'affirmer qu'aux basses températures HgI_2 est "couvert" à l'action de SO_3 dans les composés $AgNO_3HgI_2$ et $(2AgNO_3)HgI_2$. Les produits réactionnels obtenus ont de nombreux points communs avec celui obtenu à partir de $Hg(NO_3)_2HgI_2$, d'une part ils contiennent du SO_3 en grande quantité et du nitrite, d'autre part ils ont le même aspect brun noir. Notons enfin qu'à des températures supérieures à 100°C de l'iode est libéré.

3°) Essais de préparation de HgICl et HgIBr

A) Dosage

Avant de commencer les essais de préparation, il était nécessaire de mettre au point une méthode de dosage. On a utilisé à cet effet la méthode de François (Voir dosage de $Hg(NO_3)_2$ HgI_2) qui permet de doser gravimétriquement le mercure, quand aux halogénures on les a dosé par potentiométrie sur le filtrat obtenu après déplacement du mercure par le zinc.

Comme le montre l'essai suivant, on a obtenu de bons résultats :

Mélange utilisé		mélange trouvé par potentiométrie	
$HgCl_2$	: 0,1280 g		$HgCl_2$ 0,1298 g
HgI_2	: 0,2198 g		HgI_2 0,2171 g

Mercure théorique : 0,1184 g

Mercure trouvé : 0,117 g.

B) Préparation

1) Préparation de HgICl selon le procédé de Naik et Avasare (35)

2g de Hg_2Cl_2 sont agités avec une solution alcoolique d'iode à la température de la salle, dans un récipient fermé ; l'iode est rapidement absorbé, on garde alors la solution plusieurs jours et un beau composé cristallisable rouge est obtenu, ce dernier change du rouge au jaune à 125°C et fond en un liquide jaune à 150°C. Malgré de nombreux essais, on n'a pas réussi à isoler le mercurochloro-iodide de Naik et Avasare, les cristaux obtenus sont constitués essentiellement de HgI_2.

2) Préparation de HgIBr selon le procédé d'Oppenheim (40) :

Solution de $HgBr_2$ dans de l'acétone additionnée d'iode, des cristaux se déposent tandis que simultanément l'odeur piquante d'acétone bromée surgit :

$$2\ Hg\ Br_2 + I_2 \longrightarrow 2\ HgBrI + Br_2$$

Ici encore nos essais se sont soldés par un échec, on a obtenu des solutions noirâtres dans lesquelles cristallisent du bromure mercurique. On a alors essayé un autre mode de préparation toujours selon Oppenheim (40), à savoir la cristallisation d'un mélange de HgI_2 et $HgBr_2$ dans de l'éther, on a obtenu alors deux sortes de cristaux, les derniers déposés d'un beau jaune avaient un excès d'iodure mercurique, les premiers moins homogénes avaient évidemment un défaut d'iodure mercurique.

En dernier recours, on a essayé de préparer ces sels par fusion puis cristallisation de mélanges stoechiométriques de HgI_2 et $HgCl_2$ ou $HgBr_2$, mais les courbes de refroidissement en fonction du temps ne laissaient prévoir aucun composé défini, il était malgré tout intéressant de voir le comportement de ces produits à SO_3, car si nous n'avons pas de composés définis HgI_2 ne doit pas être "couvert" à l'oxydation, ce sera donc le but de notre prochaine étude.

Après ces essais négatifs, on était en droit de se demander si les composés HgICl et HgIBr existaient, on n'a pas cherché à élucider ce délicat problème, on retiendra simplement que si des composés HgICl et HgIBr ont été isolés suivant les procédés indiqués précédemment, ils l'ont été sûrement dans des conditions bien spéciales.

4°) Etude des solutions solides HgI_2HgBr_2 , HgI_2HgCl_2.

Ces deux solutions devant avoir le même comportement vis à vis de SO_3 nous avons étudié seulement la solution HgI_2HgBr_2.

On fond donc en quantités stoechiométriques un mélange de HgI_2 et $HgBr_2$ et le laisse refroidir en agitant énergiquement. On broie ensuite la masse cristalline obtenue en une poudre fine. Cette dernière se présente sous un aspect jaune pâle. Nous avons alors entrepris quelques essais qualitatifs qui nous confirmaient que HgI_2 était oxydé par SO_3 vapeur et qui nous révèlaient que $HgBr_2$ était également oxydé par SO_3 vapeur alors qu'il ne l'est pas à l'état pur. Ce dernier phénomène pourrait s'expliquer en admettant que la réaction d'oxydation de $HgBr_2$ est amorcée par la réaction d'oxydation de HgI_2. Pour des températures supérieures à 70°C nous avions donc une phase solide A constituée par $HgSO_4$, HgI_2, $HgBr_2$ et SO_3, et une autre phase solide B constituée par I_2, Br_2 et composés oxygénés de ces deux corps.

Dans la phase A, après déplacement des sels mercuriques par le zinc, nous avons dosé au potentiomètre les iodures et bromures.

Dans la phase B nous nous proposions également de doser l'iode et le brome à l'état libre ou combiné, afin de contrôler nos premiers résultats. Pour cela nous avons entrainé la phase B dans un bécher à l'aide d'eau distillée et effectué les opérations suivantes :

a) Barbotage de SO_2 de façon à obtenir une solution incolore : l'iode, le brome et les composés oxygénés sont réduits à l'état d'iodure et de bromure.

b) Solution incolore traitée par NH_4OH et H_2O_2 de façon à oxyder le sulfite en sulfate.

c) Excès de H_2O_2 décomposé par ébullition, l'ammoniac est alors distillé.

d) Dosage potentiométrique.

Nous avons réalisé un premier essai sur une phase B constituée par 0,0980g de KBr et 0,1164 g d'iode.

Dosage potentiométrique : 9,16 cm3 $AgNO_3 \frac{N}{10} \longrightarrow$ 0,1163 g d'iode

8,17 cm3 $AgNO_3 \frac{N}{10} \longrightarrow$ 0,0972 g KBr.

La méthode analytique utilisée donne donc de bons résultats qu'il s'agisse de la phase A (voir dosage dans : Essais de préparation de HgICl et HgIBr) ou qu'il s'agisse de la phase B.

Les essais ont été effectués à partir de solution solide dispersée sur de la poudre de verre. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XVIII

TABLEAU XVIII

Température	Solution solide	théorique	non oxydé (phase A)	oxydé (phase B)	rendement
90°C	HgI_2	0,3365 g	0,2363 g	0,1013	30,1 %
	$HgBr_2$	0,2669	0,2212	0,0441	16,5
100°	HgI_2	0,3361	0,1609	0,1794	52,2
	$HgBr_2$	0,2660	0,1713	0,0888	33,4
120°	HgI_2	0,3369	0,1508	0,1853	55
	$HgBr_2$	0,2672	0,1748	0,0847	31,7
	Mélange				
100°	HgI_2	0,3393	0,1225	0,2182	64,3
	$HgBr_2$	0,2688	0,1944	0,0704	26

A vrai dire ces résultats sont peu significatifs du fait que le bfome formé a pu réagir à son tour, tout au moins partiellement, sur HgI_2 ou $HgSO_4HgI_2$. Aussi de cette étude nous retiendrons seulement que la solution solide HgI_2HgBr_2 se comporte comme un mélange de HgI_2 et $HgBr_2$, en présence de SO_3, c'est-à-dire que l'iodure mercurique est oxydé partiellement et que, phénomène curieux mais sans intérêt pour nous, cette première oxydation entraîne l'oxydation du bromure mercurique.

RESUME ET CONCLUSIONS

Le but initial de notre travail était d'étudier l'action du trioxyde de soufre ur les halogénures mercureux Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2 et Hg_2I_2. Pour interpréter correctement les observations faites, on a été amené à étendre le champ de nos recherches et à y inclure :

- l'action de SO_3 sur les halogénures mercuriques.
- la préparation et le comportement de certains "sels doubles" renfermant ces mêmes halogénures.

Pour les raisons indiquées dans l'introduction, nous avons préféré suivre au cours de notre exposé l'ordre chronologique des recherches. Il est aisé de voir à la lecture de de même exposé, que l'un des trois halogénures, l'iodure mercureux se comporte d'une façon typique et que pour ce corps les modalités de la réaction peuvent être aisément mises en évidence. Il nous a donc paru plus simple pour résumer brièvement et clairement l'essentiel de notre travail de suivre un plan différent en présentant d'abord les résultats relatifs à l'iodure mercureux et en exposant ensuite, de façon comparative, ceux obtenus dans le cas des autres halogénures. Enfin pour conclure nous exposerons une interprétation plausible des phénomènes décrits, interprétation basée, tout au moins partiellement, sur la composition et le comportement des divers "sels doubles" étudiés dans le dernier chapitre.

Lors de l'étude du système Hg_2I_2 SO_3, c'est en fait le parallélisme entre le comportement de HgI_2 et de Hg_2I_2 qui nous a servi de point de départ à l'interprétation des faits observés, c'est pourquoi dans ce résumé nous avons envisagé d'abord l'action de l'anhydride sulfurique sur l'iodure mercurique. Cette action se traduit :

- d'une part par une oxydation de l'iodure à l'état d'iode avec un rendement qui se situe toujours autour de 50%.
- d'autre part par une fixation d'une molécule de SO_3 par molécule d'iodure mercurique oxydée.

Ce qui peut très bien s'interpréter par la réaction :

$$2\ HgI_2 + 3\ SO_3 \longrightarrow (HgSO_4\ HgI_2\ SO_3) + SO_2 + I_2.$$

Cette hypothèse s'est trouvée d'ailleurs confirmée par la possibilité de faire une synthèse directe d'un composé $HgSO_4HgI_2$ capable de fixer SO_3 en quantité stoechiométrique.

Quant à l'action de l'anhydride sulfurique sur l'iodure mercureux, elle se caractérise :

- par une réaction d'oxydation du mercure I en mercure II dont le rendement est de 100% si Hg_2I_2 est dispersé sur un milieu inerte.
- par l'absence de formation d'iode.
- et par une fixation d'une molécule de SO_3 par molécule d'iodure mercureux oxydée.

Ce qui nous permet de conclure que le produit obtenu est identique au produit obtenu soit directement à partir de HgI_2, soit à partir du "sel double" $HgSO_4HgI_2$. D'où la réaction correspondante :

$$Hg_2I_2 + 3SO_3 \longrightarrow (HgSO_4HgI_2\ SO_3) + SO_2$$

Le "sel triple" ainsi isolé est très stable, il n'est pratiquement pas altéré jusqu'à 250°C. Par contre il se décompose assez rapidement en présence de SO_3 liquide.

Comparativement à cette étude, nous avons alors envisagé le comportement des deux autres halogénures mercureux en présence de SO_3.

Une étude préalable nous a montré que $HgCl_2$ et $HgBr_2$ ne réagissent pas avec SO_3 et qu'aucun de ces deux corps, pas plus d'ailleurs que $HgSO_4$, n'adsorbe de SO_3.

Quant au comportement de Hg_2Cl_2 et Hg_2Br_2, il se traduit :

- d'une part par une oxydation de Hg_I en Hg_{II} avec formation de $HgSO_4$ et Hgx_2, mais cette réaction est toujours partielle et son rendement dépend de la température de l'expérience et de la nature de l'halogénure : il est plus faible pour le bromure que pour le chlorure, toutes choses égales par ailleurs.
- d'autre part, par une fixation de SO_3 sur le produit réactionnel, fixation voisine d'une molécule par molécule de Hg_2X_2 oxydée dans le domaine 80-90°C pour le chlorure, 80-110°C pour le bromure.

Apparemment il existe donc des analogies certaines avec le comportement de Hg_2I_2. Cependant, ici, l'absence de formation de chlore ou de brome ne nous

permet pas d'affirmer l'absence de chlorure ou de bromure mercurique à l'état libre dans le produit réactionnel, contrairement au cas de l'iodure mercureux où l'absence de formation d'iode nous permettait d'affirmer l'absence d'iodure mercurique à l'état libre dans le produit réactionnel. Notons aussi que le rendement n'est jamais quantitatif, ceci étant probablement dû à un phénomène d'enrobement.

Mais ces deux différences n'excluent pas, à priori, la possibilité d'existence de "sels triples" ($HgSO_4 HgCl_2 SO_3$) , ($HgSO_4 HgBr_2 SO_3$), rien ne nous empêche donc d'écrire les réactions suivantes :

$$Hg_2Cl_2 + 3\ SO_3 \longrightarrow (HgSO_4\ HgCl_2\ SO_3) + SO_2$$

$$Hg_2Br_2 + 3\ SO_3 \longrightarrow (HgSO_4\ HgBr_2\ SO_3) + SO_2$$

Pour des températures supérieures à 90°C (chlorure) ou 110°C (bromure) le défaut de SO_3 peut être expliqué par l'apparition de phénomènes de sublimation. Pour des températures inférieures à 80°C l'excès de SO_3 peut être imputé à des phénomènes d'adsorption.

Il était alors logique, parallèlement à l'étude de Hg_2I_2, d'essayer d'isoler des "sels doubles" $HgSO_4\ HgCl_2$, $HgSO_4\ HgBr_2$ et d'étudier leur comportement en présence de SO_3.

Comme on l'a exposé en détail cette partie de travail n'a pu conduire à une conclusion définitive. On réussit bien à isoler des phases solides de composition $HgSO_4\ HgI_2$ en faisant passer un courant de I_2 sec sur $HgSO_4\ HgI_2$ et on constate que celles-ci sont capables de fixer une mole de SO_3 en présence de ce dernier, mais en aucun cas l'étude radiocristallographique ne nous révèle l'existence d'une structure nouvelle.

Quoiqu'il en soit ce travail nous a permis d'apporter une contribution positive à un domaine de la chimie minérale pratiquement inexploré puisque nous avons pu mettre en évidence et isoler :

- de façon certaine un "sel triple" de formule : ($HgSO_4\ HgI_2\ SO_3$)
- de façon probable deux "sels triples" de formule : ($HgSO_4\ HgCl_2\ SO_3$) et ($HgSO_4\ HgBr_2\ SO_3$)

et que d'autre part, nous avons montré qu'indiscutablement le comportement des ions iodures en présence de SO_3 est totalement différent suivant que ces ions iodures soient engagés ou non dans un complexe. Ce phénomène ne semble pas avoir été signalé, à notre connaissance, par aucun auteur.

Mais bien entendu cet aspect positif de notre travail pose en fait plus de questions qu'il n'en résoud. Deux problèmes particulièrement intéressants sont ainsi soulevés :

- Quelle est la structure des "sels triples" isolés et quelle est la nature des liaisons entre SO_3 et le substrat solide ?
- Pourquoi le comportement des ions iodures est-il différent suivant qu'ils se : trouvent dans le sel simple HgI_2 ou suivant qu'ils se trouvent dans le "sel double" $HgSO_4\ HgI_2$?

Le premier problème est un problème de structure, nous n'avons pas essayé de le résoudre, en effet, seule une étude radiocristallographique pouvait être envisagée, mais celle-ci posait de sérieuses difficultés techniques, insolubles avec le matériel dont nous disposions.

Le second problème est bien entendu, lui aussi, un problème de structure. Il est bien évident que la différence de comportement de l'iode, observée lorsqu'on passe de HgI_2 à $HgSO_4HgI_2$ provient des différences pouvant exister entre la nature et le mode des liaisons entre l'iomiodure et ses voisins, ainsi qu'à l'environnement de ce dernier ions.

Mais l'étude faite au cours du dernier chapitre permet d'énoncer quelques lois générales et d'avancer une hypothèse, insuffisamment étayée sans doute, mais qui nous semble logique.

Nous allons reprendre brièvement, de ce point de vue, les résultats exposés dans le dernier chapitre.

Dans cette étude nous avons vu que les ions iodures n'étaient pas oxydés par l'anhydride sulfurique dans les "sels doubles" :

$HgSO_4\ HgI_2$
$Hg(NO_3)_2\ HgI_2$
$AgNO_3\ HgI_2$
$(2AgNO_3)HgI_2$

et qu'ils étaient au contraire oxydés dans le sel HgI_2 et les solutions solides HgI_2HgX_2, d'où les remarques suivantes :

- il ne semble pas que la propriété qu'a l'iode d'être "couvert" à l'oxydation dépende de la nature du second constituant du sel mixte, ainsi le remplacement de SO_4^{--} par NO_3^- ne change rien.

- il ne semble pas non plus que cette propriété dépende de la nature du cation du second constituant du sel mixte, ainsi le remplacement de Hg^{++} par A_g^{+} ne modifie rien.
- par contre il semble qu'il faille que l'iode soit présent, non dans des sels simples mais dans un complexe, puisqu'il est oxydé dans HgI_2, dans les solutions solides HgI_2 HgX_2 et sans doute dans HgI X si tant est que ces deux corps existent.

Bien entendu ce point de vue très particulier et très limité auquel nous nous sommes placés, ne nous permet pas, à partir des remarques précédentes, de tirer des conclusions définitives. Il nous semble cependant intéressant d'envisager comme hypothèse de travail, l'hypothèse suivante :

Dans ces complexes l'anion iodure serait en fait environné et lié covalentiellement à plusieurs ions métalliques : Hg^{++} ou Ag^{+}, l'ensemble constituant un "complexe anionique"

De tels corps sont connus. Nous pensons en particulier :
aux formulations $\left[(ClHg)_3O \right] Cl$, $\left[I\,Ag_3 \right] (NO_3)_2$ et $\left[S\,Ag_3 \right] NO_3$ proposées pour $2HgCl_2HgO$ (41) , $2\,AgNO_3$, AgI et Ag_2S, $AgNO_3$ (42)

- aux composés $\left[Ag_2X \right] F$ isolés dans les systèmes AgX - AgF - H_2O (X = I, Br) (43)
- aux composés $\left[Ag_8Te \right] (NO_3)_6$ et $\left[Ag_{6,75}Te \right] (NO_3)_{4,75}$ isolés dans le système Ag_2Te - $AgNO_3$ - H_2O (44)

Il n'est pas impossible que la formation de tels complexes anioniques soit en fait l'origine des phénomènes observés. Là aussi, une étude cristallographique précise, mais sans doute difficile, serait nécessaire pour trancher la question.

BIBLIOGRAPHIE

1) H.Rose, Pogg.Ann., 1838, 44 , 291/327, 325

2) H.Rose, Pogg.Ann., 1836, 38 , 117/23 , 118, 120.
Ann.Chim.Phys., 1836, 63 , 80/86, 81/83.

3) W.Traube, Ber, 1913, 46, 2513

4) P.Baumgarten, Chem.Erde, 1942, 55, 115

5) O.Ruff, Ber, 1901, 34, 3509.

6) C.Schultz-Sellack, Ber, 1871, 4 , 109.
Bull.Soc.chim., 1871, 2 , 46.
J.chem.Soc., 1871, 24, 193.

7) A.W.Hiscon et A.H.Tenney, Ind.Engng Chem., 1941, 33 1477/84.

8) H.Rose, Pogg.Ann., 1836, 38, 117/23, 121
Ann. Chim. Phys, 1836, 63, 80/86, 84.

9) G.P.Lucinsky, Zh. Obshch. Khim., 1938, 8, 1864/9.1866.

10) E.L.Muetterlies et D.D.Coffman, J.am.chem.Soc, 1958, 30, 5914.

11) Lehman, Naturwissenschaften, 1951, 38, 208
Lehman et Krüger, Z.anorg. allg.Chem.,1951, 264 , 324.

12) R.Grau et W.Roth, Z.anorg.allg.chem.; 1930 , 188, 173.

13) A.Smits et P.Schoemaker, J.chem.Soc, 1924, 125,2554.
1926, 129,1108.

14) J.Bernard, Ann.Chim., 1959, 13ème série, T.4, N° 1-2

15) Mohr, Liebigs Ann., 1839, 31, 180.

16) Fourcroy, Ann.Chim., 1791, 10, 295.

17) Laboureé, J.Pharm.chim.,1843, 4, 329.

18) Gramp, Ber., 1874, 7,1722.

19) Fuseya, J.am.chem.Soc., 1939, 61, 834.

20) Smith et Menziès, J.am.chem.Soc., 1910, 32, 1541

21) H.Rose, Pogg, Ann, 1836, 39, 173/81

22) D.J.Salley, J.am.chem.Soc, 1939, 61,834

23) C.L.Mantell, Chemical Engineering Series, Adsorption, chap IX

24) Duret, Ann.Inst.Pasteur, 1919, 33, 174.

25) Gambier, Ann.mol.vener, 1920, , 28.
26) François, C.R.Acad.Sci., 1918, 166, 950.
27) K.Fischer, Z.angew.Ch., 1935, 49 , 394.
28) G.Oddo, Gazz.chim.ital., 1927, 57, 83/103. 93
29) K.Haring, Diss.Leipzig, 1910, S.12.
30) H.Rose, Ann.Chim.Phys. 1836, 63, 80/86, 84.
31) C.Schultz Sellack, Bull, Soc.chim., 1871, 15, 46
32) François, C.R.Acad.Sci, 1895, 121, 888
33) Souville, J.Pharm.chim., 1840, 26, 474
34) Paic, C.R.Acad.Sci., 1930, 191, 941.
Bull.Soc.chim., 1931, 49, 497 et 1585.
35) K.G.Naick et M.D.Avasare, J.indian chem.Soc., 1924, 1, 75
36) Kraut, Ber., 1885, 18, 3461
37) W.Traube, Ber., 1913, 46, 2513
38)C.Schultz-Sellack. Ber., 1871, 4, 109
Bull, Soc.chim., 1871, 15, 46
J.Chem.Soc, 1871, 24, 193.
39) Bergman, J.Soc.chim.phy.Russe, 1921, 53, 181.
40) Oppenheim Ber., 1809, 2, 571.
41) D.Gdrenic et S.Scanivar, Nature, 1953, 172, 584.
Acta crystallogr., 1955, 8 , 275.
42) K.H.Lieser, Z.anorg.allg.Chem., 1957, 292, 114.
43) K.H.Lieser, Z.anorg.allg.Chem., 1960, 305, n° 3-4, 133-7
44) K.H.Lieser, Z.anorg.allg.Chem., 1960, 305, n° 5-6, 255-64.

TABLE DES MATIERES

		page
INTRODUCTION		1
CHAPITRE I	- Préparation du trioxyde de soufre anhydre	4
CHAPITRE II	- Action du Trioxyde de soufre sur le chlorure mercureux	9 bis
	- Action du trioxyde de soufre sur le bromure mercureux	39
CHAPITRE III	- Action du trioxyde de soufre sur l'iodure mercureux	45
CHAPITRE IV	- Recherches sur l'existence possible des "sels doubles" $HgSO_4HgCl_2$ et $HgSO_4HgBr_2$	71
CHAPITRE V	- Etude de "sels doubles" ou complexes dérivant de HgI_2	81
RESUME ET CONSLUSION		93
BIBLIOGRAPHIE		98

N° 15

JURY : MM. R.JACQUEMAIN Président
R.PERROT) Examinateurs
J.BERNARD)

BESANCON, le 8 FEVRIER 1962

Le Doyen,

signé : R.JACQUEMAIN

Vu et permis d'imprimer
BESANCON, le 14 FEVRIER 1962

Le Recteur

signé : F.PONTEIL